

552103

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Oktober 2004 (14.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/087587 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C03B 5/24,
C03C 1/00, C03B 5/02, 5/03, 5/193

SCHOTT GLAS [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122
Mainz (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003416

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. März 2004 (31.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 14 955.4 2. April 2003 (02.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
AU, GB, IE, IL, IN, JP, KR, NZ, SG, TZ, UG, US, ZA):

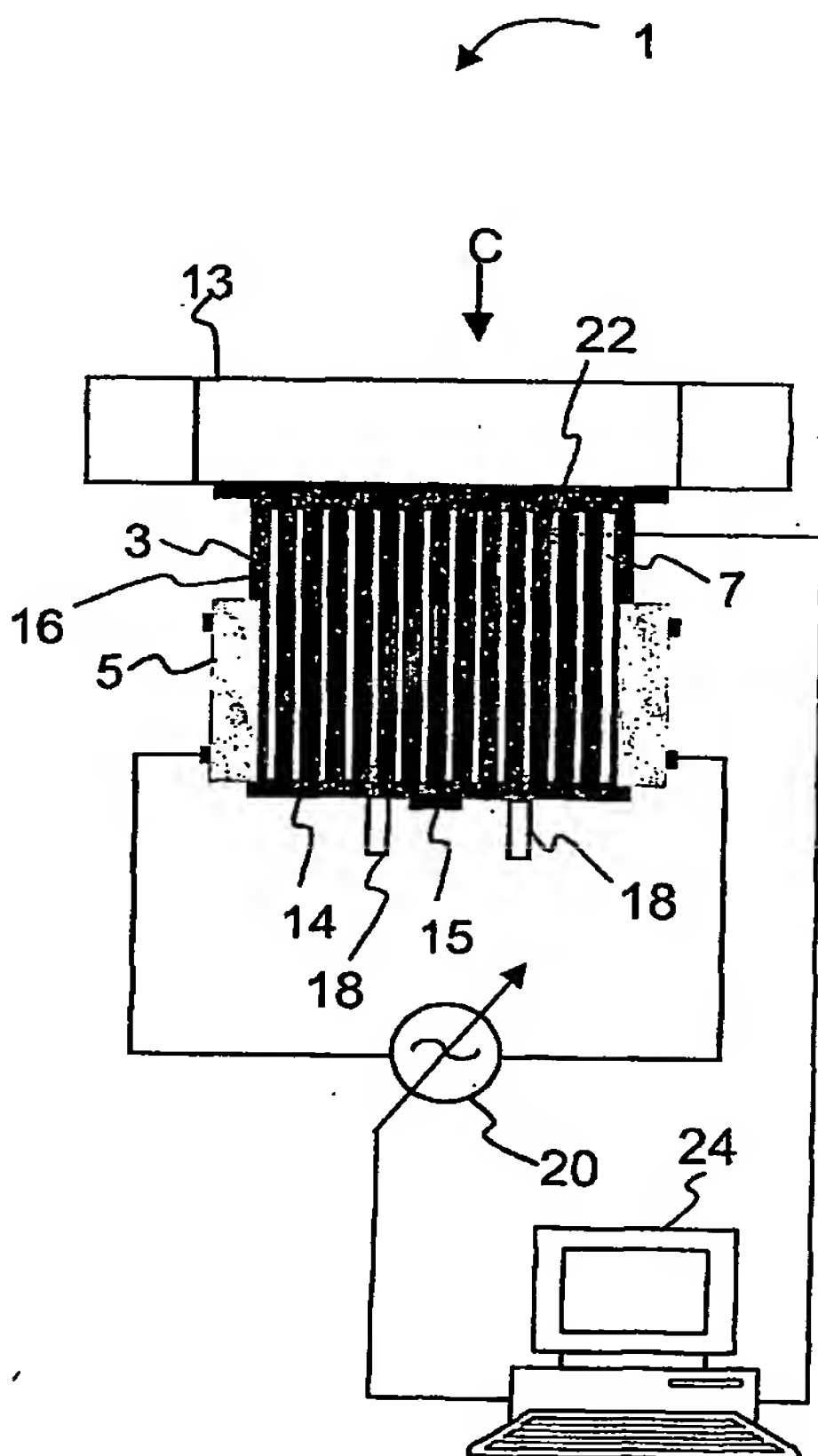
(71) Anmelder (nur für AT, AU, BE, BF, BG, BJ, BZ, CF, CG,
CH, CI, CM, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GA, GB,
GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GR, GW, HU, IL, IN, IT, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, MC, MG, ML, MN,
MR, MW, MZ, NE, NL, NZ, PT, RO, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, SN, SZ, TD, TG, TR, TT, TZ, UG, VN, ZA, ZM, ZW):
CARL-ZEISS-STIFTUNG trading as SCHOTT GLAS
[DE/DE]; Hattenbergerstrasse 10, 55122 Mainz (DE).

(71) Anmelder (nur für BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA,
GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, JP, KE, KG, KZ, LC,
LK, LR, LS, MG, ML, MN, MW, MZ, NE, SD, SL, SN,
SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN, ZM, ZW): CARL-ZEISS-

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MELTING AND REFINING IN BATHS WITH COOLED WALLS

(54) Bezeichnung: SCHMELZEN UND LÄUTERN IN WANNEN MIT GEKÜHLTEN WÄNDEN



(57) Abstract: The aim of the invention is to reduce the energy re-
quired for melting in a unit provided with cooled walls. According
to the invention, a method is provided for melting inorganic materi-
als in a skull crucible, wherein the temperature of at least one area
of the melt is selected in such a way that it ranges from $T_{eff} - 20\%$
to $T_{eff} + 20\%$. The temperature T_{eff} is defined by the temperature at
which energy consumption per weight unit of melt is at a minimum.
The through-put rate is selected in such a way that it is adapted to the
required residence time.

(57) Zusammenfassung: Um den Energiebedarf beim Schmelzen
in einem Aggregat mit gekühlten Wänden herabzusetzen, sieht die
Erfindung ein Verfahren zum Schmelzen anorganischer Materialien,
vorzugsweise von Gläsern und Glaskeramiken in einem Schmelzag-
gregat mit gekühlten Wänden vor vorzugsweise in einem Skulttie-
gel, bei welchem - die Temperatur zumindest eines Bereiches der
Schmelze so gewählt wird, dass sie in einem Bereich von $T_{eff} - 20\%$
bis $T_{eff} + 20\%$ liegt, wobei - die Temperatur T_{eff} gegeben ist durch die
Temperatur, bei welcher der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit
des Schmelzguts minimal ist, und wobei der Durchsatz so gewählt
wird, dass er an die erforderliche Verweilzeit angepasst ist.

WO 2004/087587 A1



STIFTUNG [DE/DE]; 89518 Heidenheim an der Brenz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KIEFER, Werner [DE/DE]; Jupiterweg 19, 55126 Mainz (DE). RÖMER, Hildegard [DE/DE]; Heidegasse 9, 61184 Karben (DE). LENTES, Frank, Thomas [DE/DE]; Goethestrasse 9, 55411 Bingen (DE). RÄKE, Guido [DE/DE]; Waldlaubersheimer Strasse 34, 55452 Rümmelsheim (DE). OHMSTEDE, Volker [DE/DE]; An den Frankengräbern 13, 55249 Mainz (DE). NAUMANN, Karin [DE/DE]; Gutenbergstrasse 19, 55270 Ober-Olm (DE). LEISTER, Michael [DE/DE]; Am Wäldchenloch 9, 55257 Budenheim (DE). NÜSSE, Gerhard [DE/DE]; Bonhoeffer Str. 8, 07747 Jena (DE). RODEK, Erich [DE/DE]; Pliniusweg 28, 55126 Mainz (DE). SCHMIDBAUER, Wolfgang [DE/DE]; Am Eiskeller 63, 55126 Mainz (DE).

(74) Anwalt: HERDEN, Andreas; Blumbach, Kramer & Partner GbR, Alexandra Str. 5, 65187 Wiesbaden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,

GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Schmelzen und Läutern in Wannen mit gekühlten Wänden

5 Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Schmelzen und /oder Läutern, insbesondere in Schmelz- oder Läuteraggregaten mit gekühlten Wänden.

10

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren und eine Vorrichtung mit verringertem Energieverbrauch beim Schmelzen und/oder Läutern von anorganischen Stoffen, vorzugsweise Gläsern, Glaskeramiken und Kristallen bereitzustellen. Bevorzugt soll
15 die Erfindung in einem Schmelz- oder Läuteraggregat mit gekühlten Wänden, wie zum Beispiel in einem Skulptiegel, oder einer konduktiv geheizten Wanne Anwendung finden.

20

Aus dem Stand der Technik sind eine Reihe von Schmelzaggregaten mit gekühlten Wänden beschrieben, vor allem von Skulptiegeln, die zum Schmelzen von Gläsern mit Hilfe von Hochfrequenz dienen.

25

Unter einem Hochfrequenz beheizten Skulptiegel wird hier ein Tiegel verstanden, der aus gekühlten Metallrohren gebildet wird und mit einer Hochfrequenzspule umgeben ist. Zwischen den Metallrohren befinden sich Spalten, wodurch eine direkte

Einkopplung der Hochfrequenzenergie in die Glasschmelze möglich ist.

- 5 Unter einer konduktiv beheizten Wanne oder einem konduktiv beheizten Tiegel wird hier eine Wanne oder ein Tiegel verstanden, bei welchem Wärmezufuhr zumindest zu einem Teil durch mittels Elektroden eingeleitete Gleich- oder Wechselströme erfolgt.

10

- Das Schmelzen von Gläsern in einem Skulptiegel bringt, durch die Bildung einer Skulldschicht aus arteigenem Material an den gekühlten Metallrohren, eine Menge an Vorteilen mit sich. In einem Skulptiegel können hochreine und/oder sehr aggressive
15 und/oder hochschmelzende Gläser geschmolzen und erschmolzen werden.

20

Hochschmelzende Gläser, die erst oberhalb 1600 bis 1700 °C schmelzen, können in einem Schmelzaggregat mit gekühlten Wänden geschmolzen werden, da sich die Skulldschicht aus arteigenem Material auch bei hohen Temperaturen ständig nachbildet und derart vor externen Verunreinigungen schützt.

25

Auch bei chemisch sehr aggressiven Gläsern bildet sich eine Skulldschicht aus arteigenem Material aus, die den Angriff der Glasschmelze auf die gekühlten Metallrohre verhindert.

30

Beim Schmelzen hochreiner Gläser verhindert die arteigene Skulldschicht insbesondere auch, dass von der Glasschmelze gelöstes Tiegelmateriale in die Glasschmelze gelangt. Da oxidierte Bestandteile der gekühlten Metallrohre, wie insbesondere Metallionen in sehr geringen Mengen durch die

Skullschicht hindurch diffundieren können, müssen bei extremen Reinheitsanforderungen spezielle Metallrohre verwendet werden, wie zum Beispiel Metallrohre aus Platinmetallen, Aluminiumrohre oder Kunststoff beschichtete Metallrohre.

Das Schmelzen in einem Schmelzaggregat mit gekühlten Wänden, wie zum Beispiel einem Skulptiegel hat jedoch den Nachteil, dass das Verfahren sehr energieaufwendig ist, da zur Kühlung der Wände und/oder zur Erzeugung einer arteigenen Skullschicht die Wände stark gekühlt werden müssen und somit der Glasschmelze sehr viel Energie entziehen.

Dabei ist der Temperaturunterschied zwischen der erhitzten Schmelze und dem kühleren Wandbereich ein direktes Maß für der Energieverlust durch Wärmeabgabe. Bei höheren Schmelz- oder Läutertemperaturen wird dieser Temperaturunterschied mit erhöht und wird folglich auch der Energieverlust durch Wärmeabgabe gesteigert.

20

Da sowohl Hochfrequenzenergie als auch eingespeiste konduktive Ströme, beispielsweise gegenüber fossilen Brennstoffen, kostenintensive Energieträger sind, stehen die vorstehend erwähnten Schmelz- und Läuterverfahren im Ruf, teuer und energieaufwendig zu sein. Insbesondere eine zusätzliche Temperaturerhöhung wurde analog zu konventionellen Wannen als direktes Maß für zusätzliche Kosten angesehen.

Bei den konventionellen Schmelzwannen wird versucht, die Wärmeableitung durch die Wände und den Boden, d.h. den

Energieverlust durch eine gute thermische Isolation der Schmelzwannen so gering wie möglich zu halten.

Der Energieverlust pro Gewichtseinheit E_v ist vom Durchsatz
5 abhängig. Gleiche Glasqualität vorausgesetzt, ist eine Durchsatzerhöhung meist mit einer Temperaturerhöhung verbunden.

Konventionelle Wannen mit Wänden aus metallischen oder
10 keramischen Refraktärmaterialien können nur auf die für die Refraktärmaterialien zulässige Temperatur erhitzt werden, für die metallischen Refraktärmaterialien wie zum Beispiel Platinmetallen aber nicht höher als 1500 °C und beim Einsatz von keramischen Refraktärmaterialien nicht höher als 1600 °C,
15 in Ausnahmefällen kurzfristig bis maximal 1700 °C.

Bei konventionellen Wannen wird somit die maximale Schmelztemperatur durch die eingesetzten Refraktärmaterialien bestimmt. Mit der maximalen Schmelztemperatur ist auch der
20 maximale Durchsatz über die Refraktärmaterialien vorgegeben.

Weiterhin kann es bei den konventionellen Wannen Probleme geben, die für die Temperaturerhöhung nötige Energie in die Wanne einzubringen, da durch die höhere Brennertemperatur das
25 Gewölbe stärker angegriffen wird und bei elektrischer Zusatzheizung die Elektroden stark angegriffen werden. Mit der Temperaturerhöhung ist auch eine Erhöhung der Konvektion der Glasschmelze in der Schmelzwanne verbunden, die ihrerseits einen erheblich höheren Wannenangriff zur
30 Folge haben.

Ein erhöhter Wannenangriff verkürzt zum einen die Standzeit der Wanne und zum anderen bringt sie eine Verschlechterung der Glasqualität. Eine Erhöhung des Durchsatzes birgt bei konventionellen Wannen somit auch immer die Gefahr einer Verschlechterung der Glasqualität durch Schmelzrelikte. Bei einer gasbefeuerter Wanne bedeutet eine höhere Glastemperatur auch gleichzeitig eine höhere Oberofentemperatur. Damit verbunden ist eine höhere Erzeugung umweltschädlicher Stickoxide, NO_x , in der Atmosphäre. Viele Wannen fahren bereits an den derzeit erlaubten Grenzwerten.

Eine Erhöhung des Durchsatzes durch Temperaturerhöhung sind somit bei den konventionellen Wannen sehr enge Grenzen gesetzt und ist aus energetischer Sicht nicht sinnvoll.

Beim Schmelzen in einem Schmelzaggregat mit gekühlten Wänden, wie z.B. einem Skulptiegel, ist bei gleicher Schmelztemperatur der Wärmeverlust pro Flächeneinheit sehr viel höher als der Energieverlust pro Flächeneinheit bei den thermisch gut isolierten Wänden einer konventionellen Wanne.

Darüber hinaus steigt der Energieverlust bei Temperaturerhöhung beim Skulptiegel, wie vorstehend erläutert, stärker an als bei konventionellen Wannen. Dieser deutlich höhere Energieverlust der Schmelzaggregate mit gekühlten Wänden gegenüber den konventionellen Wannen ist der Grund für die geringe Verbreitung für das Schmelzen in Aggregaten mit gekühlten Wänden, wie z.B. dem Schmelzen in Skulptiegeln.

Das Skallschmelzverfahren wird z.B. trotz gravierender Vorteile gegenüber den konventionellen Wannen bisher nur dort eingesetzt, wo die konventionellen Schmelzverfahren versagen.

- 5 Die Aufgabe der Erfindung besteht nun darin ein Verfahren und eine Vorrichtung zu finden, bei dem einerseits die großen Vorteile eines Schmelzaggregates mit gekühlten Wänden erhalten bleiben, mit dem es aber andererseits möglich ist, den Energiebedarf pro Gewichtseinheit fertigen Schmelzguts, 10 der beim Schmelzen in Wannen mit gekühlten Wänden auftritt, deutlich herab zu senken.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß in höchst überraschender Weise mit einem Verfahren mit den Merkmalen eines Verfahrens 15 gemäß Anspruch 1, sowie mit einer Vorrichtung mit Merkmalen gemäß Anspruch 34 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der Unteransprüche.

- 20 Es wurde in höchst überraschend Weise von den Erfindern herausgefunden, dass in einem Schmelzaggregat mit gekühlten Wänden, zum Beispiel in einem Skalltiegel der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit geschmolzenem Glas E_{tot} deutlich verringert werden kann, wenn die Temperatur T der 25 Schmelze erhöht und die Aufenthaltszeit t der Schmelze im Schmelzaggregat V verkürzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Schmelzen anorganischer Materialien, vorzugsweise von Gläsern und Glaskeramiken in 30 einem Schmelzaggregat mit gekühlten Wänden sieht demgemäß vor, dass

-dem Schmelzaggregat Schmelzgut zugeführt und durch Zuführung

von Heizenergie erhitzt wird, wobei

- die Temperatur T_{eff} , welche an späterer Stelle noch genauer beschrieben wird, bestimmt wird, bei der der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit des Schmelzguts bei angepasstem Durchsatz minimal ist, und

- die Temperatur der Schmelze in dem Schmelzaggregat so gewählt ist, dass sie in einem Bereich von

$T_{\text{eff}} - 20\%$ bis $T_{\text{eff}} + 20\%$ liegt und

- der Durchsatz so gewählt wird, dass er an die erforderliche Verweilzeit angepasst ist.

Entsprechend zum erfindungsgemäßen Verfahren umfasst eine erfindungsgemäße Vorrichtung zum Schmelzen anorganischer

Materialien, vorzugsweise von Gläsern und Glaskeramiken, mit welcher insbesondere auch das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann,

-ein Schmelzaggregat mit gekühlten Wänden,

-eine Einrichtung zur Zuführung von Schmelzgut,

-eine Einrichtung zur direkten Beheizung einer Schmelze,

-eine Einrichtung zur Einstellung einer Temperatur, die zumindest $T_{\text{eff}} - 20\%$ bis $T_{\text{eff}} + 20\%$ in zumindest einem Bereich

der Schmelze beträgt, wobei die Temperatur T_{eff} gegeben ist durch die Temperatur, bei welcher der Energieverbrauch pro

Gewichtseinheit des Schmelzguts bei an die zu gegebener Temperatur erforderliche Verweilzeit angepasstem Durchsatz minimal ist, und

-eine Einrichtung zur Anpassung des relativen Durchsatzes von Schmelzgut an die erforderliche Verweilzeit in der Schmelze.

Die Erfinder haben experimentell gefunden, dass der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit E_{tot} mit steigender Temperatur zunächst abnimmt und durch ein Minimum geht, um

bei noch höheren Temperaturen wieder anzusteigen. Die Temperatur, bei der der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit E_{tot} sein Minimum aufweist, wird im folgenden mit T_{eff} bezeichnet.

5

Bei der Temperatur T_{eff} gilt

$$(1) \quad \left. \frac{dE_{\text{tot}}}{dT} \right|_{T=T_{\text{eff}}} = 0 = \left. \frac{dE_N}{dT} \right|_{T=T_{\text{eff}}} + \left. \frac{dE_V}{dT} \right|_{T=T_{\text{eff}}}$$

10 gesetzt.

Die Bestimmung von T_{eff} kann beispielsweise aus experimentellen Werten ermittelt werden, wie etwa anhand der Beispiele weiter unten erläutert ist.

15

Dabei steht E_{tot} für den gesamte Energieverbrauch pro Gewichtseinheit geschmolzenes Glas und setzt sich zusammen aus der Nutzwärme pro Gewichtseinheit E_N und dem Energieverlust pro Gewichtseinheit E_V .

20

Anstelle von T_{eff} kann in erster Näherung auch die Temperatur ermittelt werden, bei der die Energieverlust pro Gewichtseinheit auf den Wert der Nutzwärme pro Gewichtseinheit abgefallen ist. Dementsprechend wird dazu die

25

Temperatur ermittelt, bei der gilt:

$$(2) \quad E_V = E_N$$

Vorzugsweise wird außerdem der Schmelze Wärmeenergie direkt
30 zugeführt, beziehungsweise direkt in der Schmelze Energie in Wärmeenergie umgewandelt. Dies kann beispielsweise mittels entsprechender Einrichtungen durch direkte konduktive

Beheizung und/oder durch direkte induktive Beheizung erfolgen.

Die in der Schmelze ablaufenden Prozesse sind von der absoluten Temperatur abhängig. Dementsprechend ist der Bereich $T_{\text{eff}} - 20\%$ bis $T_{\text{eff}} + 20\%$ insbesondere auf die absolute Temperatur bezogen.

Als relativer Durchsatz wird hier der Durchsatz D [Masse/Zeiteinheit] bezogen auf die Schmelzenmenge $V * \rho$ im Schmelzaggregat verstanden, wobei V das Volumen und ρ die Dichte der Schmelze bezeichnen. Für den relativen Durchsatz D_{rel} folgt damit:

$$(3) \quad D_{\text{rel}} = D / (V * \rho) = 1/t.$$

Dabei bezeichnet t die mittlere Verweilzeit.

Der relative Durchsatz hat damit die Dimension einer reziproken Zeit.

Die erforderliche Verweilzeit wird durch das mit dem Verfahren zu erreichende Ergebnis bestimmt. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird mit dem Verfahren Gemenge eingeschmolzen so dass hier die erforderliche Verweilzeit dementsprechend die Einschmelzzeit umfasst.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird mit dem Verfahren Schmelzgut geläutert, so dass die erforderliche Verweilzeit die für das Läutern notwendige Zeit umfasst. Auch kann in einem Aggregat mit gekühlten Wänden sowohl eingeschmolzen, als auch geläutert werden. Dabei umfasst entsprechend die

erforderliche Verweilzeit die für das Einschmelzen und Läutern notwendige Zeit. Unter der erforderlichen Verweilzeit wird außerdem die mittlere Verweilzeit des Schmelzguts im Schmelzaggregat verstanden.

5

Der Bereich von $T_{\text{eff}} - 20\%$ bis $T_{\text{eff}} + 20\%$ erweist sich als besonders günstig für den Energieverbrauch pro Gewichtseinheit des Schmelzguts.

10

Bei sehr hohen Durchsätzen bzw. sehr kurzen Aufenthaltszeiten der Schmelze im Schmelzaggregat spielen nicht nur die physikalischen Prozesse, wie beispielsweise die Aufstiegs-
geschwindigkeit der Blasen bei der Läuterung eine Rolle, sondern auch die chemischen Reaktionen, insbesondere

15

die Kinetik, mit der sich die thermodynamischen Gleichgewichte in der Schmelze einstellen. Durch die Temperaturerhöhung der Glasschmelze wird neben den physikalischen Prozessen, zum Beispiel der

20

Blasenaufstiegs-
geschwindigkeit, auch die Kinetik der Einstellung der thermodynamischen Gleichgewichte, beispielsweise durch die höhere Diffusionsgeschwindigkeit der Gase zu den Läuterblasen erhöht. Die Beschleunigung der

25

Kinetik erlaubt bei hohen Temperaturen eine ausreichend hohe Durchsatzsteigerung, so dass der erhöhte Energieverlust pro Gewichtseinheit bei höheren Temperaturen durch die angepasste Durchsatzsteigerung mehr als ausgeglichen wird. Dazu ist ein Heizverfahren erforderlich, welches der Schmelze ausreichend Heizenergie zuführen kann, um zumindest einen Bereich der Schmelze trotz der Kühlung der Wände auf die vorgesehene

30

Temperatur bringen zu können.

Im folgenden wird das Verfahren anhand einer etwas vereinfachenden Betrachtung näher erläutert. Zur Verdeutlichung sind zu einigen Größen dabei in eckigen Klammern Einheiten angegeben, wobei beispielhaft für das Gewicht die Einheit Kilogramm [kg], für die Zeit die Einheit Stunden [h], für die Leistung die Einheit Kilowatt [kW] und für die Energie Kilowattstunden [kWh] gewählt wurden.

Die Erfinder fanden heraus, dass bei korrekter und erweiterter Betrachtung eine energiesparende Schmelze in Aggregaten mit gekühlten Wänden möglich ist, wenn beim Schmelzen von Gläsern zwischen Nutzwärme einerseits und Energieverlust andererseits unterschieden wird. Der gesamte Energieverbrauch pro Gewichtseinheit geschmolzenes Glas E_{tot} setzt sich zusammen aus der Nutzwärme pro Gewichtseinheit E_N und dem Energieverlust pro Gewichtseinheit E_v .

$$(4) \quad E_{\text{tot}} = E_N + E_v$$

Als Nutzwärme pro Gewichtseinheit, E_N , wird die Wärmemenge pro Gewichtseinheit geschmolzenem Glas bezeichnet, die einem Glasgemenge und/oder Scherben zum Aufheizen und Aufschmelzen zugeführt werden muss.

Die Nutzwärme pro Gewichtseinheit umfasst:

- die Wärmemenge pro Gewichtseinheit zum Aufheizen des Gemenges und/oder der Scherben: $E_{N1} = c_{p1} * \Delta T_1$, wobei ΔT_1 die Temperaturdifferenz zwischen der Ausgangstemperatur bis zur Schmelz- oder Übergangstemperatur bezeichnet,
- die latente Wärme pro Gewichtseinheit: $E_{N2} = \Delta H$, sowie
- die Wärmemenge pro Gewichtseinheit zum Aufheizen der Glasschmelze auf die gewünschte Prozeßtemperatur: $E_{N3} = c_{p2} *$

ΔT_2 . Dabei bezeichnet ΔT_2 die Temperaturdifferenz von der Schmelz- oder Übergangstemperatur bis zur gewählten Prozeßtemperatur, die erfindungsgemäß in zumindest einem Bereich der Schmelze in einem Bereich von $T_{\text{eff}} - 20\%$ bis $T_{\text{eff}} + 20\%$ liegt.

Die latente Wärme ΔH umfaßt die Reaktions- und/oder Phasenübergangswärme beim Aufschmelzen oder beim Glasübergang des Schmelzguts, welches beispielsweise in Form von Gemenge und/oder Scherben zugegeben wird.

Für eine erste Näherung kann die spezifische Wärmekapazität des Schmelzguts unterhalb der Schmelz- oder Übergangstemperatur c_{p1} und die spezifische Wärmekapazität des Schmelzguts oberhalb der Schmelz- oder Übergangstemperatur, c_{p2} gleichgesetzt werden, so daß gilt:

$$(5) \quad c_{p1} = c_{p2} = c_p .$$

Für E_N ergibt sich dann:

$$(6) \quad E_N = c_p * \Delta T + \Delta H, \text{ mit } \Delta T = \Delta T_1 + \Delta T_2 .$$

Die Nutzwärme, insbesondere die benötigte Nutzwärme für das Läutern, ist somit direkt proportional zum Durchsatz und der Schmelztemperatur. Die Nutzwärme pro kg geschmolzenes Glas E_N ist unabhängig von der Schmelzzeit und dem Schmelzverfahren.

Vom Schmelzverfahren abhängig ist dagegen der Energieverlust.

Ein Energieverlust findet vor allem statt durch:

- die Wärmeabstrahlung an der Glasoberfläche

- die Wärmeableitung durch die Wände und den Boden des Schmelzgefäßes, und
- die Wärmeableitung der heißen Gase bei vorhandener Gas- oder Ölbeheizung.

5

In der vereinfachten Betrachtung wird unter anderem der Beitrag der Wärmeabstrahlung zum Energieverlust nicht berücksichtigt.

10

Der Energieverlust pro Zeit gibt an, welche Wärmemenge pro Zeiteinheit kWh/h verloren geht. Beim Energieverlust pro Zeit handelt es sich somit um eine Energieverlustleistung kWh/h = kW.

15

Der Energieverlust pro Gewichtseinheit gibt unter Berücksichtigung des Durchsatzes an, welche Wärmemenge pro Gewichtseinheit E_v verloren geht.

20

Der Energieverlust, bzw. der Energieverlust pro Gewichtseinheit sind vom jeweiligen Schmelzaggregat abhängig.

25

Der Energieverlust durch die Abstrahlung aus der Glasoberfläche hängt zum einen davon ab, ob die Oberfläche frei ist, oder ob die Oberfläche durch einen Gemengeteppich oder Blasenteppich abgedeckt ist. Die Wärmeabstrahlung an der Glasoberfläche wird deutlich geringer, wenn die Oberfläche der Glasschmelze mit einem Gemengeteppich oder Blasenteppich abgedeckt ist. Zum anderen wird die von der Glasoberfläche abgestrahlte Wärme von dem Gewölbe der Schmelzwannen wieder reflektiert. Der Wärmeverlust durch die Oberfläche entsteht durch den Wärmeverlust durch die Wand des Gewölbes.

30

Bei konventionellen Wannen und bei Schmelzaggregaten mit gekühlten Wänden und einer Hochfrequenz- oder konduktiven Beheizung ist der Energieverlust pro Flächeneinheit durch die Wärmeabstrahlung an der Oberfläche bei gleicher Temperatur
5 und Oberflächenabdeckung im wesentlichen gleich.

Bei Gas- oder Ölbefeuern kommt bei konventionellen Wannen noch der Wärmeverlust durch das heiße ausströmende Gas hinzu.

10 Im Gegensatz zu den konventionellen Wannen, bei denen die obere Schmelztemperatur durch den Wannenangriff begrenzt wird, ist beim Schmelzen in Schmelzaggregaten mit gekühlten Wänden die Schmelztemperatur durch den Wannenangriff im wesentlichen nicht eingeschränkt.

15 Die Erfinder fanden überraschend heraus, dass bei einem Schmelzaggregat mit gekühlten Wänden wie zum Beispiel einem Skulttiegel, entgegen der bestehenden Meinung, bei Erhöhung der Schmelztemperatur trotz dem erhöhten Energieverlust durch
20 die Wand und den Boden und der höheren Nutzenergie zum Aufheizen der Schmelze der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit abgesenkt werden kann, wenn die Aufenthaltszeit der Schmelze im Schmelzaggregat entsprechend der erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit verkürzt wird.

25 Der Energieverlust durch die Wand und den Boden ist abhängig von dem Wärmedurchgang k [$\text{kW}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}$], der Temperatur der Schmelze $[T]$ und der gekühlten Wandfläche F [cm^2] des Schmelzaggregates.

30 Bei den Schmelzaggregaten ändert sich das Oberflächen- zu Volumen-Verhältnis der Schmelze mit ihrem Volumen. Dieses

Verhältnis wird im folgenden mit F_0 bezeichnet, wobei die maßgebliche Oberfläche im wesentlichen die Oberfläche der Schmelze darstellt, welche in Kontakt mit den gekühlten Wänden des Schmelzaggregats ist.

5

$$(7) \quad F_0 = F / V \quad [1/m].$$

Anstelle der Fläche F kann somit auch der Flächen/Volumen-Faktor F_0 mal dem Schmelzvolumen V eingesetzt werden.

10

Für den Energieverlust durch die Wände, E_v , kann vereinfacht angesetzt werden

$$(8) \quad \text{Energieverlust} = k * T * F = k * T * F_0 * V.$$

15

Der Energieverlust pro Gewichtseinheit E_v ist bei einem vorgegebenen Schmelzvolumen zusätzlich abhängig vom Durchsatz D (kg/h), so dass sich für E_v ergibt:

$$20 \quad (9) \quad E_v = k * T * F * 1/D \text{ [kWh/kg] } \text{ oder}$$

$$(10) \quad E_v = k * T * F_0 * V * 1/D \text{ [kWh/kg])}$$

25

Der Durchsatz D der Schmelze, beziehungsweise der relative Durchsatz D_{rel} wird durch die Aufenthaltszeit t der Schmelze im Volumen V des Schmelzaggregates bestimmt.

$$(11) \quad D = V * \rho / t \text{ (kg/h)}; \quad D_{rel} = V * \rho / t * (V * \rho) = 1/t$$

$$(12) \quad 1/D = t / (V * \rho); \quad 1/D_{rel} = t$$

Daraus ergibt sich für E_v :

30

$$(13) \quad E_v = k * T * F * 1/V * 1/\rho * t \text{ [kWh/kg]}, \text{ oder unter Verwendung von Gleichung (5):}$$

$$(14) \quad E_v = k * T * F_0 * V * 1/V * 1/\rho * t, \text{ beziehungsweise:}$$

$$(15) \quad E_v = k * T * F_0 * 1/\rho * t \quad [\text{kWh/kg}] \quad)$$

5 Die erforderliche Verweilzeit τ der Schmelze im Schmelzaggregat V ist abhängig von der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeit zum Beispiel der Auflösungsgeschwindigkeit des Gemenges oder der Aufstiegs-
 10 vereinfachend mit einer Konstanten E , die einer charakteristischen Aktivierungstemperatur entspricht, angesetzt werden:

$$(16) \quad \tau = \tau_0 * e^{+E/T}$$

15

Dabei bezeichnet τ_0 die erforderliche Verweilzeit bei einer Referenztemperatur T_0 . Hieraus ergibt sich E_v , wenn die erforderliche Verweilzeit τ an die mittlere Verweilzeit t , beziehungsweise den relativen Durchsatz $D_{\text{rel}}=1/t$ angepaßt
 20 wird, so daß dementsprechend $t=\tau$ gilt, zu:

$$(17) \quad E_v = k * T * F_0 * 1/\rho * \tau_0 * e^{+E/T}$$

Der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit E_{tot} des Schmelzguts
 25 ist zunächst abhängig von der Verweilzeit des Schmelzguts im Schmelzaggregat. Weiterhin ist die erforderliche Verweilzeit temperaturabhängig. So verläuft beispielsweise das Läutern bei hohen Temperaturen schneller und die Verweilzeit, die erforderlich ist, um das gewünschte Ergebnis, etwa eine
 30 geläuterte Schmelze zu erhalten, wird verkürzt.

Die Erfinder haben überraschend erkannt, dass die Erhöhung der Schmelztemperatur und die damit verbundene schnellere Reaktionsgeschwindigkeit in der Schmelze einen mit steigender Temperatur sinkenden Energiebeitrag E_{tot} ergibt, obwohl mehr
5 Energie zur Kühlung der Wände des Schmelzaggregates und zum Aufheizen der Schmelze eingesetzt werden muss.

Die Änderung des Energieverbrauchs pro Gewichtseinheit E_{tot} mit der Temperatur ist gleich der Änderung der Nutzwärme pro
10 Gewichtseinheit E_N mit der Temperatur plus der Änderung des Energieverlustes pro Gewichtseinheit E_v mit der Temperatur.

$$(18) \quad dE_{\text{tot}}/dT = dE_N/dT + dE_v/dT$$

15 Die Änderung der Nutzwärme pro Gewichtseinheit mit der Temperatur dE_N/dT ist für das Aufheizen der Schmelze konstant und definitionsgemäß gleich c_p .

Die Nutzwärme pro Gewichtseinheit steigt mit der Temperatur
20 linear an:

$$(19) \quad E_N = c_p * \Delta T + \Delta H$$

$$(20) \quad dE_N/dT = c_p \quad (\text{kWh} / \text{kg} \cdot \text{K})$$

25

Das bedeutet, dass zum Erreichen einer höheren Temperatur mehr Nutzwärme pro Gewichtseinheit zum Aufheizen der Schmelze erforderlich ist.

30 Für die Temperaturabhängigkeit des Energieverlustes pro Gewichtseinheit gilt:

$$(21) E_v = k * T * F_0 * 1/\rho * \tau_0 * e^{+E/T}$$

$$(22) dE_v/dT = d(k*T)/dT * F_0 * 1/\rho * \tau_0 * e^{+E/T} + \\ k * T * F_0 * 1/\rho * \tau_0 * d(e^{+E/T})/dT.$$

5

Die Erfinder haben überraschend gefunden, dass der Wärmedurchgang k zwischen 1700 °C und 2400 °C bei Vorhandensein einer Skullschicht nur linear ansteigt und somit $d(k*T)/dT$ gleich k ist. Somit ergibt sich für dE_v/dT :

10

$$(23) dE_v/dT = k*F_0*1/\rho*\tau_0*e^{+E/T} + k*T*F_0*1/\rho*\tau_0*(-E/T^2)*e^{+E/T}$$

Weiterhin haben die Erfinder experimentell herausgefunden, dass dE_v/dT mit steigender Temperatur abnimmt.

15

Die Ursache hierfür ist die starke Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur und damit verbunden die starke Abnahme der benötigten, beziehungsweise erforderlichen Verweilzeit τ der Schmelze im Schmelzaggregat.

20

Der Anstieg von E_v mit der Temperatur und die Abnahme von E_v mit der Temperatur führen dazu, dass bei einer Temperatur T_{eff} ein Optimum erreicht wird, bei welchem der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit E_{tot} minimal wird.

25

$$\left| \begin{array}{c} T=T_{eff} \\ T=T_{eff} \\ T=T_{eff} \end{array} \right|$$

30

Die Einrichtung zur konduktiven Beheizung der Schmelze umfasst gemäß einer Ausführungsform der Erfindung gekühlte Elektroden. Durch den Einsatz derartiger gekühlter Elektroden kann die Schmelze auf hohe Temperaturen aufgeheizt werden, welche auch die Anwendungsgrenztemperaturen der geeigneten Elektrodenmaterialien überschreiten, so dass eine für einen

niedrigen Energieverbrauch günstige Temperatur eingestellt werden kann. Solche Elektroden und Schmelzaggregate zur direkten konduktiven Beheizung von Schmelzen werden auch in den beiden früheren deutschen Anmeldungen mit den
5 Anmeldenummern 102 56 657.7 und 102 56 594.5 beschrieben, deren Offenbarungsgehalt diesbezüglich vollumfänglich auch zum Gegenstand der vorliegenden Anmeldung gemacht wird.

Die vorzugsweise großflächigen Elektroden können mit Vorteil
10 in Aussparungen gekühlter Wände des Aggregats eingesetzt sein.

Die Schmelze kann mit Hilfe der gekühlten Elektroden mit Wechselstrom von 50 Hz bis 50 kHz vorzugsweise von 2 kHz bis
15 10 kHz beheizt werden. Die Elektrodenflächen können vorteilhaft so groß dimensioniert werden, dass die Stromdichte zur Beheizung der Schmelze an keiner Stelle der Elektroden mehr als 5 A/cm^2 aufweist. Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung dieser Ausführungsform weisen die Elektroden
20 mindestens einen, vorzugsweise zwei Kühlkreise über die deren Kühlung geregelt werden kann. Als Kühlmedium können vorzugsweise Luft und Wasser dienen.

Ein Schmelzaggregat mit konduktiver Beheizung,
25 beziehungsweise eine Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit konduktiver Beheizung sind auch noch für Schmelzen geeignet, deren elektrische Leitfähigkeit kleiner als $10^{-1} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ist, beispielsweise für Schmelzen mit einer elektrischen Leitfähigkeit im Bereich von $10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
30 beziehungsweise vorzugsweise von $10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bis $10^{-1} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$

Um Schmelzen in Schmelzaggregaten mit gekühlten Wänden auf Temperaturen über 1600°C bis hin zu T_{eff} aufheizen zu können,

ist es nötig, dass die gekühlten Elektroden direkt in die gekühlten Wände des Schmelzaggregates eingebaut werden.

5 Erfindungsgemäß enthalten die großflächigen Elektroden, die ein Bestandteil der gekühlten Wände sind, mindestens ein regelbares Kühlsystem. Vorzugsweise enthalten die Elektroden ein doppeltes regelbares Kühlsystem z.B. eins für eine Gaskühlung und eins für eine Flüssigkeitskühlung.

10 Die großflächigen gekühlten Elektroden können sowohl in die Wände von Skulptieglern als auch in gekühlte keramische Wände eingebaut werden.

Es hat sich gezeigt, dass auch bei den erfindungsgemäßen Schmelzaggregaten mit gekühlten Wänden, die direkt konduktiv mit Wechselstrom beheizt werden, bei Erhöhung der 15 Schmelztemperatur der Anstieg des Energieeintrages durch die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit größer ist, als der Anstieg des Wärmeverlustes durch die gekühlten Wände und die Erhöhung der Nutzwärme zu Erhöhung der Schmelztemperatur.

20

Die Einrichtung zur Hochfrequenzbeheizung der Schmelze in einem Schmelzaggregat mit gekühlten Wänden umfasst gemäß einer Ausführungsform der Erfindung einen Skulptiegel, der mit einer Hochfrequenzspule umgeben ist. Der Skulptiegel wird 25 aus gekühlten Metallrohren gebildet. Zwischen den Metallrohren befinden sich Spalten, wodurch eine direkte Einkopplung der Hochfrequenz in die Glasschmelze möglich ist.

30 Mit Hochfrequenz beheizte Skulptiegel sind beispielsweise in den Patentschriften DE 199 39 781, DE 199 39 772 , DE 100 02 019, DE 199 39 779, DE 100 41 757 oder DE 199 39 780 beschrieben, deren Inhalt diesbezüglich durch Bezugnahme

vollständig in die vorliegende Beschreibung mit aufgenommen und zu deren Gegenstand gemacht wird.

Das Verfahren wird ferner besonders bevorzugt als
5 kontinuierliches Verfahren durchgeführt, wobei der Schmelze mittels entsprechender Einrichtungen kontinuierlich Schmelzgut zugeführt und entnommen wird. Das zugeführte Schmelzgut kann dabei sowohl in fester Form als Gemenge, als auch bereits als Schmelze zugeführt werden. Die Entnahme von
10 Schmelzgut erfolgt vorzugsweise in geschmolzener Form.

Die Erfinder haben erkannt, dass sich die Nachteile, die bei der Temperaturerhöhung bei konventionellen Wannen aufgrund des chemischen Angriffs des Wannenmaterials auftreten, beim
15 Schmelzen in Aggregaten mit gekühlten Wänden vermeiden lassen. Die Wände des Schmelzaggregats müssen soweit abgekühlt werden können, dass keine Korrosion der Wände mehr erfolgt, auch bei sehr hoher Konvektion der Glasschmelze.

20 Beim Schmelzen in einem Schmelzaggregat mit gekühlten Wänden sind dann der Temperaturerhöhung in bezug auf die Wände kaum Grenzen gesetzt.

Die Erfinder haben weiterhin erkannt, dass es sich,
25 bei Schmelzaggregaten mit gekühlten Wänden lohnt, die Schmelze nicht nur auf die Temperatur T_{kon} , die für den Einschmelz- oder Läuterprozess gerade nötig ist, zu erhitzen, sondern auf eine deutlich höhere Temperatur, und den Durchsatz entsprechend der kürzeren erforderlichen
30 Verweilzeit zu erhöhen. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist dabei vorgesehen, zumindest ein Bereich der Schmelze auf mehr als 1700° C zu erhitzen.

Obwohl der Energieverlust bei einem Tiegel mit gekühlten Wänden, wie beispielsweise bei einem Skulptiegel bei Temperaturerhöhung ansteigt, wurde überraschenderweise
5 gefunden, dass dieser Anstieg bei Erhöhung der Schmelztemperaturen langsamer ist, als der Anstieg der Energie-, beziehungsweise Leistungseinsparung durch Durchsatzserhöhung.

10 Die chemischen Reaktionen und die physikalischen Prozesse beim Einschmelzen und Läutern weisen vielfach eine exponentielle Abhängigkeit der Prozessgeschwindigkeit von der Temperatur auf, während die Temperaturabhängigkeit der Wärmeabfuhr durch die gekühlten Wände im wesentlichen nur von
15 der Wandoberfläche des Schmelzschmelzaggregates und der Temperaturdifferenz abhängen und mit steigender Temperatur überraschenderweise vergleichsweise langsam anwachsen.

Die Erfinder haben erkannt, dass durch die Temperaturerhöhung
20 der Schmelze über T_{kon} hinaus die physikalischen Prozesse und chemische Reaktionen im Schmelzaggregat so stark beschleunigt werden, dass es möglich ist, den Durchsatz pro Volumeneinheit in einem Schmelzaggregat mit gekühlten Wänden so weit zu erhöhen, dass mit Zunahme der Schmelztemperatur T eine
25 Abnahme des Energieverlustes pro Gewichtseinheit E_v erfolgt, das heißt, dass der Energiegewinn bzw. die Verringerung des Energieverlusts durch die Durchsatzsteigerung deutlich größer ist, als der zusätzlichen Energieverbrauch, der für die Temperaturerhöhung der Schmelze und das Halten der Schmelze
30 im Schmelzaggregat bei der höheren Temperatur benötigt wird.

Durch die Erhöhung des Durchsatzes mit steigender Temperatur, über T_{kon} hinaus, nimmt der Energieverlust pro Gewichtseinheit E_v stetig bis zur Temperatur T_{eff} ab.

- 5 Der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit E_{tot} , also die Summe aus Energieverlust pro Gewichtseinheit E_v insbesondere durch die Wände und den Boden und der Nutzwärme pro Gewichtseinheit E_N zum Aufheizen der Schmelze durchläuft, wie oben bereits erläutert, ein Minimum bei T_{eff} , sofern der Durchsatz an die
10 erforderliche Verweilzeit t angepasst wird.

Wird das Minimum zu höheren Temperaturen hin überschritten, so steigt der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit E_{tot} als Funktion der Temperatur jedoch nur sehr langsam wieder an,
15 während unterhalb des Minimums bei niedrigeren Temperaturen ein starker Abfall von E_{tot} zu T_{eff} hin als Funktion der Temperatur erfolgt.

Dementsprechend ist der Effekt der Energieeinsparung mit
20 steigender Temperatur im Bereich unterhalb von T_{eff} sehr groß.

Auch oberhalb von T_{eff} kann ein Betrieb eines Aggregates vorteilhaft sein, etwa, um bei, aufgrund des langsamen Anstiegs des Energieverbrauchs in diesem Bereich nur
25 geringfügig erhöhten Energiekosten sehr schnell mit hohem Durchsatz arbeiten zu können. Allerdings ist hierbei auch der apparative Aufwand größer. Daher wird ein Betrieb bei einer Temperatur unterhalb oder bis zu T_{eff} , also in einem Bereich von $T_{eff} - 20\%$ bis T_{eff} bevorzugt. Auch kann es sein, dass die
30 angestrebte Temperatur T_{eff} nicht erreicht werden kann. Dies hängt unter anderem von der Zusammensetzung der Schmelze ab. Wenn die Schmelze Bestandteile enthält, die unterhalb von T_{eff}

bereits beginnen zu verdampfen, dann kann die Schmelze nur bis zur Verdampfungstemperatur T_{verd} des betreffenden Bestandteils der Schmelze erhitzt werden, ohne die gewünschte Zusammensetzung des erschmolzenen Glases stark zu verändern.

5 Ist dann T_{verd} kleiner als T_{eff} , so kann nur ein Teil des maximal möglichen Energieeinsparungspotentials verwirklicht werden. Die Temperatur T_{eff} kann auch dann nicht erreicht werden, wenn es nicht möglich ist, dem System genügend Wärmeenergie zuzuführen.

10

Das Maximum der Energieeinsparung ist in vielen Fällen in erster Näherung bei einer Temperatur erreicht, bei der die Nutzwärme pro Gewichtseinheit E_N zur Erhöhung der Schmelztemperatur gleich dem Energieverlust pro
15 Gewichtseinheit E_V ist.

20

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung kann daher eine Temperatur kleiner oder gleich dieser Temperatur gewählt werden, bei welcher die Nutzwärme pro Gewichtseinheit und der Energieverlust pro Gewichtseinheit gleich groß sind.

$$(E_N = E_V)$$

25

Da der Abfall des Energieverlusts pro Gewichtseinheit mit der Temperatur steiler ist als der Anstieg der Nutzwärme pro Gewichtseinheit liegt das Maximum der Energieeinsparung etwas oberhalb der Temperatur bei der die Nutzwärme pro Gewichtseinheit E_N gleich dem Energieverlust pro Gewichtseinheit E_V ist.

Zur Bestimmung der Temperatur T_{eff} werden

30

- die Nutzwärme pro Gewichtseinheit zum Aufheizen der Schmelze,

- der Energieverlust der Anlage bzw. der Wärmeverlust, durch die Wände und den Boden, sowie
 - die Durchsatzsteigerung
- in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt.

5

Die Änderung der Nutzwärme pro Gewichtseinheit zum Aufheizen einer Glasschmelze mit der Temperatur kann, wie bereits erwähnt, aus der spezifischen Wärme C_p der Glasschmelze bestimmt werden.

10

Die spezifische Wärmekapazität c_p von Glasschmelzen liegt zwischen 1 und 2 kJ / (kg * K), beispielsweise bei 1,175 kJ / (kg * K) für Kalk-Natron-Glas und 1,5 kJ / (kg * K) für ein Alumino-Silicat-Glas zur Herstellung von Glaskeramik.

15

Die Änderung des Energieverlust der Wand in Abhängigkeit von der Temperatur kann beispielsweise direkt durch Messung der Temperatur der Kühlflüssigkeit, die zur Kühlung der Wände eingesetzt wird, in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen werden.

20

Die Änderung des Durchsatzes mit der Temperatur hängt von der jeweils benötigten Aufenthaltszeit t der Schmelze im Schmelzvolumen ab. Die Änderung des Durchsatzes mit der Temperatur kann entweder experimentell direkt bestimmt werden oder über die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur.

25

Um den relativen Durchsatz von Schmelzgut an die erforderliche Verweilzeit t in der Schmelze anzupassen, kann einerseits der absolute Mengendurchsatz angepasst werden, oder andererseits kann auch ein gewünschter absoluter

30

Mengendurchsatz beibehalten werden und das Schmelzenvolumen bzw. die Abmessungen des Aggregats angepasst werden. Dies ist beispielsweise dann von Vorteil, wenn das Aggregat Teil einer Produktionsstrecke mit vorgegebenem Mengendurchsatz ist.

5

Aus dem Durchsatz bei der Temperatur T_{eff} lässt sich die Größe des Schmelzaggregates für den vorgegebenen Durchsatz bestimmen.

10

Erfolgt bei T_{eff} anstelle einer Durchsatzerhöhung eine Verkleinerung des Schmelzaggregates, dann erhöht sich der Energieverlust pro Gewichtseinheit und damit auch der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit etwas, da der Flächenfaktor F_0 sich etwas erhöht.

15

Selbstverständlich können auch der absolute Durchsatz und das Aggregat zusammen angepasst werden.

20

Die Erhöhung des Durchsatzes oder die Verkleinerung der Schmelzaggregate mit gekühlten Wänden kann jedoch nur so weit erfolgen, dass die Verweilzeit t der Schmelze in dem Schmelzaggregat mit gekühlten Wänden noch ausreichend zur Aufheizung der Schmelze und/oder dem Ablauf der erforderlichen Prozesse, wie etwa dem Blasenauftrieb ist.

25

Der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit E_{tot} bei Schmelzaggregaten mit gekühlten Wänden wird zum einen Teil durch die zusätzliche Nutzwärme pro Gewichtseinheit E_N zum Aufheizen der Schmelze von der Temperatur T_{kon} auf die

30

Temperatur T_{eff} bestimmt. Das bedeutet, dass die Energieeinsparung bei Schmelzaggregaten mit gekühlten Wänden um so größer ist, je niedrigerer die Temperatur T_{eff} liegt.

Dementsprechend ist eine zusätzliche Energieeinsparung möglich, wenn es durch Zusatzmaßnahmen gelingt, die Durchsatzsteigerung pro Temperaturintervall zu erhöhen und damit die Temperatur T_{eff} zu tieferen Temperaturen zu verschieben. Da die Temperatur T_{eff} durch die zeitlich integrierte Kühlleistung beeinflusst wird, ist der Wert von T_{eff} stark von der erforderlichen Verweilzeit beeinflusst, die ihrerseits den relativen Durchsatz bestimmt.

10

Vorteilhaft kann das erfindungsgemäße Verfahren daher zusätzlich geeignete Maßnahmen zur Verkürzung der erforderlichen Verweilzeit bei vorgegebener Temperatur und Qualität umfassen.

15

Durch die Verkürzung der erforderlichen Verweilzeit bzw. der Erhöhung des Durchsatzes wird der Energieverlust pro Gewichtseinheit verringert und damit die Temperatur T_{eff} zu tieferen Temperaturen verschoben.

20

Die Verweilzeit kann unter anderem effektiv verkürzt werden, wenn die Schmelze zusätzlich durchmischt und damit die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird.

25

Eine Möglichkeit dazu ist unter anderem darin, eine Konvektionsströmung in der Schmelze anzuregen. Die Erfinder haben erkannt, dass bei der Läuterung von Schmelzen die Durchsatzsteigerung bei Erhöhung der Schmelztemperatur nicht nur von der sehr stark erhöhten

30

Blasenauftriebsgeschwindigkeit abhängt, wie dies beispielsweise in der DE 199 39 779 beschrieben ist, sondern auch von der Verschiebung des thermodynamischen

Gleichgewichtes der chemischen Reaktionen, und der starken Zunahme der Reaktionskinetik zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes.

- 5 Durch die bei dem Heizen mit Hochfrequenz oder Wechselstrom direkte Energieeinstrahlung in die Schmelze und die gekühlten Wände, zum Beispiel den Skullwänden in einem Skultiegel, herrschen größere Temperaturunterschiede als in einer konventionellen Wanne. Der große Temperaturunterschied sucht
10 sich durch Konvektion auszugleichen.

- Weiterhin haben die Erfinder erkannt, dass durch Einstellen einer Viskosität von $< 10^3$ dPas vorzugsweise von $< 10^2$ dPas in zumindest einem Bereich der Schmelze und einer
15 Temperaturdifferenz der Schmelze zwischen einem inneren und einem äußeren Bereich der Schmelze von > 150 K vorzugsweise > 250 K die erforderliche Verweilzeit deutlich gesenkt werden kann. So nimmt bei diesen Temperatur- und Viskositätsverhältnissen in der Schmelze die Konvektion im
20 Tiegel sehr stark zu. Dies hat beispielsweise bei der Läuterung zur Folge, dass insbesondere kleine Blasen von der Konvektion mitgerissen werden und somit viel rascher an die Oberfläche gelangen als nur durch den physikalischen Auftrieb.

- 25 Außerdem kann bei einer kontinuierlichen Läuterung, wie sie etwa in der DE 100 41 757 offenbart wird, bei der geschmolzenes Schmelzgut von einer Seite eines Tiegels an der Schmelzbadoberfläche in den Tiegel eingeführt und auf einer
30 gegenüberliegenden Seite an der Schmelzbadoberfläche wieder abgeführt werden. Unterstützt durch eine Konvektionsströmung im Tiegel kann so ein Strömungsprofil erzeugt werden, das dazu

führt, dass die ankommende kalte Schmelze auf der einen Seite im Aggregat nach unten fließt, sich dort erwärmt und ohne zu große Verwirbelungen auf der anderen Seite wieder aufsteigt und abfließt. Durch diese Kolbenströmung im Aggregat kann die
5 Läuterung zusätzlich stark beschleunigt und damit der Durchsatz zusätzlich erhöht werden. Die kleinen Blasen werden durch diese Strömung mitgeführt und somit sehr viel rascher an die Oberfläche getragen als es ihrem Auftrieb entspricht.

10 Eine Verkürzung der erforderlichen Verweilzeit kann unter anderem vorteilhaft auch erreicht werden, wenn die Schmelze mit einem Rührer und/oder durch Bubbling durchgerührt wird. Beim Bubbling wird Gas in die Schmelze mit einer oder mehreren Düsen, insbesondere im Bodenbereich des verwendeten
15 Tiegels eingeführt, wobei das Durchrühren der Schmelze durch das Aufsteigen der Gasblasen erfolgt. Zusätzliches Durchrühren ist unter anderem dann vorteilhaft, wenn die Viskosität der Schmelze über 10^3 dPas liegt. In diesem Fall reicht die Konvektion der Schmelze im Schmelzaggregat oft
20 nicht aus um Gemenge in die Glasschmelze einzurühren.

In bezug auf die Läuterung hat das erfindungsgemäße Verfahren auch die Vorteile, dass es zum einen bei hohen Schmelztemperaturen zwischen T_{kon} und T_{eff} weniger Energie
25 verbraucht als bei T_{kon} und zum anderen ist es besonders gut geeignet für Hochtemperaturläutermittel.

Die Erfinder haben erkannt, dass durch die Erhöhung der
30 Einschmelztemperatur die chemischen Reaktionen im Schmelzaggregat so beschleunigt werden können, dass es möglich ist, das Gemenge in die Schmelze einzurühren ohne die

spätere Qualität des geschmolzenen Materials zu verschlechtern.

5 Durch das Einrühren des Gemenges kann auch ein Auskoppeln der Schmelze nahe der Oberfläche selbst bei großer Gemengezugabe vermieden werden.

10 Auch beim Einschmelzen von Gemenge kann durch die Erhöhung der Einschmelztemperatur, gegenüber den bei konventionellen Einschmelzverfahren eingesetzten Temperaturen, von $T_{\text{eff}} - 20\%$ bis $T_{\text{eff}} + 20\%$ die Aufschmelzgeschwindigkeit des Gemenges und damit der Durchsatz soweit erhöht werden, dass der mit der Temperaturerhöhung verbundene Energieverlust pro
15 Gewichtseinheit deutlich geringer ist, als die Energieeinsparung pro Gewichtseinheit, die durch die erhöhte Aufschmelzgeschwindigkeit des Gemenges und damit erhöhten Durchsatz erzielt wird.

20 Bei konventionellen Glasschmelzwannen sind der Erhöhung der Einschmelztemperatur noch engere Grenzen gesetzt als beim Läutern. So ist der Wannenangriff des aufschmelzenden Gemenges im allgemeinen größer als der Wannenangriff der Glasschmelze. Um den Wannenangriff im Einschmelzbereich in
25 Grenzen zu halten, darf bei solchen Wannen die Einschmelztemperatur nicht zu hoch gewählt werden. Außerdem muss die Glasschmelze nach dem Einschmelzen meist noch geläutert werden. Zur Läuterung der Glasschmelze muss die Temperatur der Glasschmelze nach dem Einschmelzen erhöht
30 werden, um das Läutermittel frei zu setzen. Auch die höhere Läutertemperatur wird, wie bereits beschrieben, jedoch durch den Wannenangriff begrenzt.

Bei konventionellen Wannen wird das Gemenge meistens in Form eines Gemengeteppichs auf die Glasbadoberfläche aufgelegt und von unten abgeschmolzen. Es herrscht in den konventionellen Wannen nur eine relativ geringe Konvektion. Bei den konventionellen Wannen ist weiterhin ein Unterrühren des Gemenges nicht üblich, da die Gefahr besteht, dass unaufgeschmolzene Gemengebestandteile in das Endprodukt gelangen. Darüber hinaus würde die erhöhte Konvektion, die durch das Rühren im Einschmelzteil hervorgerufen wird, die Wannensteine stark angreifen. Eine hohe Konvektion an der Dreiphasengrenze ist in Verbindung von Gemenge besonders kritisch. Im Gegensatz zu konventionellen Wannen erlaubt das Schmelzen mit gekühlten Wänden eine hohe Konvektion, da sich entweder die Skallschicht beim Skalltiegel ständig erneuert oder die Wände des Schmelzaggregates soweit abgekühlt werden, dass es auch bei hoher Konvektion zu keiner Reaktion zwischen Wand und Schmelze mit Auflösung des Wandmaterials kommt.

Im Gegensatz zu den konventionellen Wannen steht bei Schmelzaggregaten mit gekühlten Wänden, die direkt beheizt werden, einer Temperaturerhöhung zur Beschleunigung des Aufschmelzprozesses nichts im Wege.

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung kann Schmelzgut auch in Form von Gemenge zugeführt werden, welches auf die Oberfläche der Schmelze aufgelegt wird. Beim Schmelzen in einem Skalltiegel ist der zu erreichende Durchsatz unter anderem abhängig von der Geschwindigkeit, mit der das Gemenge auf die Glasschmelze aufgebracht werden kann und wie schnell das Gemenge unter der Oberfläche abschmilzt.

Beim Einschmelzen von Gemenge in einem Schmelzaggregat mit gekühlten Wänden und direkter Beheizung der Schmelze durch Hochfrequenz oder Wechselstrom muß besonders bei niedrigen Einschmelztemperaturen im allgemeinen darauf geachtet werden, daß das Gemenge nicht zu schnell auf die Oberfläche der Schmelze aufgelegt wird, sonst kann es vorkommen, dass die obere Schicht der Schmelze durch das Gemenge so weit abkühlt, dass die Schmelze in diesem Bereich auskoppelt und so das Abschmelzen deutlich verlangsamt wird.

10

Durch eine Temperaturerhöhung der Schmelze kann diese Gefahr deutlich verringert werden, so dass ein rascheres Einlegen des Gemenges ohne die Gefahr des Auskoppelns möglich ist.

15 Auch bei der Verwendung des Schmelzaggregates mit gekühlten Wänden als Einschmelzaggregat, erfolgt durch die Erhöhung der Einschmelztemperatur eine Beschleunigung der chemischen Reaktionen und damit eine Beschleunigung des Aufschmelzens des Gemenges.

20

Wird das Gemenge, wie bei konventionellen Wannen üblich, nur auf die Oberfläche der Glasschmelze aufgelegt, dann findet ein Aufschmelzen des Gemenges nur an der Grenzschicht zwischen Gemenge und Schmelze statt. Bei Temperaturerhöhung wird eine erhöhte chemische Reaktion vor allem an dieser Grenzschicht zwischen Gemenge und Schmelze wirksam.

25

Die Energieeinsparung durch die Erhöhung der Aufschmelzgeschwindigkeit bei höherer Temperatur gemäß dieser Weiterbildung der Erfindung ist größer als der Energieverlust durch das Aufheizen und Halten der Glasschmelze bei der höheren Temperatur.

30

An dieser Stelle sei allerdings darauf hingewiesen, dass die Beschleunigung der Aufschmelzgeschwindigkeit durch Temperaturerhöhung auch stark von der Zusammensetzung des Gemenges abhängig ist, da die einzelnen Gemengebestandteile im allgemeinen unterschiedliche Aktivierungsenergien für das Aufschmelzen aufweisen.

Die Erfinder haben aber erkannt, dass die Erhöhung der Aufschmelzgeschwindigkeit mit der Temperatur in der gleichen Größenordnung liegt, wie die Erhöhung der Läutergeschwindigkeit. So hat sich gezeigt, dass ab einer Temperatur, bei der die Viskosität der Schmelze $< 10^3$ dPas vorzugsweise $< 10^2$ dPas beträgt und die Temperaturdifferenz zwischen einem inneren und einem äußeren Bereich der Schmelze > 150 K vorzugsweise > 250 K beträgt, auch die Aufschmelzgeschwindigkeit bei der Zuführung von Schmelzgut in Form von Gemenge in dem Schmelzaggregat stark ansteigt.

Der sprunghafte Anstieg der Aufschmelzgeschwindigkeit ist, wie oben beschrieben, auf einen starken Anstieg der Konvektionsströmung in der Schmelze zurückzuführen. Durch eine Erhöhung der Temperatur der Schmelze wird zum einen die Viskosität der Schmelze erniedrigt und zum anderen die Temperaturdifferenz zwischen Tiegelrand und Tiegelmitte erzeugt. Die Temperaturdifferenz zwischen Tiegelrand und Tiegelmitte ist auch stark von der Strahlungstransmission der Schmelze zum Beispiel in der Glasschmelze abhängig. Die Temperaturdifferenz ist bei dunklen Gläsern höher als bei hoch transparenten Gläsern. Je größer die Temperaturdifferenz in der Schmelze ist, um so größer ist das Bestreben die

Differenz auszugleichen. Sinkt die Viskosität der Schmelze auf $< 10^3$ dPas vorzugsweise auf $< 10^2$ dPas ab, dann setzt eine starke Konvektion in der Schmelze ein. Insbesondere bei dunklen Gläsern reicht zum Beispiel in den meisten Fällen bereits eine Absenkung der Viskosität auf $< 10^3$ dPas aus, während bei hoch transparenten Gläsern die starke Konvektion oft erst bei einer Viskosität der Glasschmelze von $< 10^2$ dPas einsetzt. Als Ursache hierfür wird die größere Temperaturdifferenz, die sich bei den dunklen Gläsern bei gleicher Temperatur der Glasschmelze aufbaut, gesehen.

Die deutliche Erhöhung der Konvektion bedingt eine deutlich bessere Durchmischung der Grenzschicht zwischen Gemenge und Glasschmelze und bewirkt so ein schnelleres Aufschmelzen des Gemenges. Durch die hohe Konvektion kann es bereits zu einem Durchmischen der Schmelze mit dem Gemenge kommen.

Weiterhin haben die Erfinder erkannt, dass durch die bei höheren Temperaturen erhöhte Konvektion, auch die Scherkräfte an dem zu lösenden Gemenge deutlich erhöht werden und daher ebenfalls zu einem deutlich schnelleren Aufschmelzen des Gemenges führt.

Wie bereits beim Läutern der Schmelze beschrieben, entstehen beim Heizen von Schmelzaggregaten mit gekühlten Wänden mit Hochfrequenz oder Wechselstrom durch die direkte Energieeinstrahlung in die Schmelze große Temperaturunterschiede, die zu einer starken Konvektion in der Schmelze führen können. Diese Konvektion im Schmelzaggregat mit gekühlten Wänden beschleunigt das Abschmelzen des Gemenges noch zusätzlich und führt so zu

einer Verkürzung der erforderlichen Verweilzeit und damit bei Anpassung des Durchsatzes zu einer weiteren Verringerung des Energieverbrauchs pro Gewichtseinheit des Schmelzguts.

5 Das Gemenge kann auch vorteilhaft in die Schmelze eingerührt werden, um die erforderliche Verweilzeit weiter zu verkürzen. Das Einrühren des Gemenges kann dabei ebenfalls wie das oben beschriebene Durchrühren der Schmelze mittels eines Rührers oder durch Bubbling erfolgen. Durch das Einrühren des
10 Gemenges in die Schmelze steht dem Gemenge beim so erreichten „Volumenabschmelzen“, eine wesentlich größere Aufschmelzfläche zur Verfügung als beim Abschmelzen an der Oberfläche.

Die Erfinder haben weiterhin erkannt, dass die
15 Aufschmelzgeschwindigkeit auch gesteigert werden kann, wenn das Gemenge nicht in Pulverform auf die Oberfläche der Schmelze aufgelegt wird, sondern der Schmelze in Form von Pellets zugegeben wird, wobei die Pellets entweder durch Rühren, Bubbling oder hohe Konvektion in die Schmelze
20 eingerührt werden.

Auch bei konventionellen Glasschmelzwannen wurden Versuche unternommen das Gemenge nicht in Pulverform, sondern als vorgefertigte Pellets auf die Glasschmelze aufzulegen und
25 abzuschmelzen. Ein Vorteil der Pellets wird dort darin gesehen, daß die Pellets mit der heißen Luft aus der Schmelzwanne vorgewärmt werden können und dadurch Energie eingespart wird. In der Praxis hat sich die Eingabe des Gemenges in Form von Pellets bei konventionellen Wannen aber
30 nicht durchgesetzt, da der Aufwand zur Herstellung der Pellets etwa ebenso hoch ist, wie die zu erwartenden Energieeinsparung durch das Vorwärmen der Pellets. Zudem

ergibt sich keine deutliche Steigerung des Durchsatzes durch den Einsatz von Pellets bei konventionellen Wannen.

Als weiteren Vorteil der Pellets wird die geringere
5 Verstaubung des Gemenges angesehen. Bei den meisten technischen Gläsern stellt die Verstaubung des Gemenges jedoch kein großes Problem dar, so daß sich hierfür ein Pelletieren des Gemenges nicht lohnt.

10 Auch beim Schmelzen von optischen Gläsern hat sich das Pelletieren des Gemenges bisher von einigen Ausnahmen abgesehen nicht durchgesetzt. Bei Gläsern, die sehr stark zur Verstaubung neigen, kann es sinnvoll sein, trotz des höheren Aufwandes das Gemenge in Form Pellets auf die Glasschmelze
15 aufzugeben.

Die Erfinder haben aber festgestellt, daß unter vorteilhafter Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens beim
Einschmelzen des Gemenges in einem Schmelzaggregat mit
20 gekühlten Wänden die Aufschmelzgeschwindigkeit durch die Zugabe des Gemenges in Form von Pellets ganz erheblich gesteigert werden kann.

Durch Einführen von Pellets kann die erhöhte chemische
25 Reaktionsgeschwindigkeit, die durch die Temperaturerhöhung bedingt ist, deutlich besser umgesetzt werden. Durch das Einrühren des Gemenges in Form von Pellets wird das Gemenge in der Schmelze sofort von Schmelze umgeben und die chemischen Reaktionen können sofort starten. In Verbindung
30 mit einer Konvektionsströmung kann vorteilhaft sichergestellt werden, daß die Pellets ständig mit neuer Schmelze in Berührung kommen.

Durch die erhöhte chemische Reaktionsgeschwindigkeit bei der erhöhten Schmelztemperatur wird so erreicht, dass die Pellets im Einschmelzaggregat mit der intensiven Durchmischung
5 vollständig aufschmelzen.

Bei der schnellen Einlage des Gemenges, die mit dem mittels des erfindungsgemäßen Verfahren möglichen hohen Durchsatz erreichbar ist, spielt die Verstaubung des Gemenges auch eine
10 größere Bedeutung als bei einer langsamen Einlage, wie sie sonst bei konventionellen Wannen üblich ist.

Eine Verstaubung des Gemenges ist beim direkten Beheizen der Schmelze mit Hochfrequenz oder Wechselstrom zu vermeiden, ist
15 auch deshalb von Vorteil, da die Verstaubungs- und Verdampfungsprodukte sich auf den gekühlten Wänden ablagern und kondensieren können und somit leicht zu elektrischen Überschlügen führen.

20 Die Erfinder haben außerdem erkannt, dass bei der Verwendung von Aggregaten mit gekühlten Wänden, wie etwa von Skulttiegeln der Wärmeverlust über die gekühlten Wände neben der Temperatur der Schmelze auch von der Art und Dicke der Skulttschicht abhängt. Bei der Ausbildung einer kristallinen
25 Schicht ist der Wärmeverlust deutlich geringer als bei transparenten Glasschichten.

Weiterhin haben die Erfinder erkannt, dass bei Gläsern mit hoher Wärmestrahlungstransmission der Energieverlust größer
30 ist als bei Gläsern mit einer geringen Wärmestrahlungstransmission. Der Energieverlust ist z.B. bei Farbgläser geringer als bei transparenten Gläsern.

Erfindungsgemäß hat es sich als vorteilhaft erwiesen, insbesondere bei Schmelzen mit hoher Wärmestrahlungstransmission und/oder glasigen transparenten Skallschichten, wenn die gekühlten Wände, beispielsweise die wassergekühlten Metallrohre eines Skalltiegels eine wärmestrahlungsreflektierende Oberfläche aufweisen. Dabei ist es unerheblich, ob die Wände direkt wärmereflektierend sind oder ob sie eine wärmereflektierende Schicht oder Beschichtung aufweisen.

Die Erfindung erfaßt neben dem erfindungsgemäßen Verfahren und der Vorrichtung, ebenfalls Gläser und Glasprodukte, welche vorzugsweise mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden. Derart hergestellte Gläser oder Glasprodukte zeichnen sich dadurch aus, dass das Verhältnis von Sn^{2+} zu Sn_T , wobei T die Gesamtkonzentration bezeichnet, zwischen 0.20 bis 0.70, bevorzugt zwischen 0.25 und 0.60 und besonders bevorzugt zwischen 0.30 und 0.50 liegt.

Die Erfinder haben herausgefunden, dass Gläser oder Glasprodukte deren $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_T$ - Verhältnis einen Wert von größer als 0.25, bevorzugt größer als 0.35, besonders bevorzugt größer als 0.45 aufweisen, sich durch besonders erfindungsgemäß gute Eigenschaften auszeichnen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen und unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen weiter erläutert.

30

Es zeigen:

- Fig. 1A bis 1C verschiedene Ansichten einer Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung mit konduktiver Beheizung der Schmelze,
- Fig. 2 eine Ansicht einer weiteren Ausführungsform der Vorrichtung mit induktiver Beheizung der Schmelze,
- Fig. 3 ein Diagramm, in dem die Temperatur und der Sauerstoffpartialdruck, p_{O_2} einer Schmelze gegen die Zeit aufgetragen sind,
- Fig. 4 ein Diagramm, welches den Sn^{2+} Gehalt in % in Abhängigkeit der Temperatur bei welcher für 1 bis 4 Stunden geschmolzen wurde darstellt,
- Fig. 5 ein Diagramm, bei welchem der Wärmestrom durch die Skullwand in W/cm^2 als Funktion der Temperatur der Schmelze aufgetragen ist,
- Fig. 6 ein Diagramm, bei welchem der Flächenfaktor F_0 gegen das Schmelzvolumen V aufgetragen ist,
- Fig. 7 ein Diagramm, bei welchem die Energie pro Tonne für den Energieverlust durch die Wände eines Schmelzaggregats, die Nutzwärme und den gesamten Energieverbrauch als Funktion der Schmelztemperatur aufgetragen sind,
- Fig. 8 anhand eines Diagramms den Einfluss zusätzlicher Maßnahmen zur Durchsatzsteigerung auf die Absenkung der Temperatur T_{eff} , und
- Fig. 9 ein Diagramm der Reaktionsrate k für die Auflösung von SiO_2 als Funktion der Temperatur der Schmelze.

30

In den Figuren 1A bis 1C sind verschiedene Ansichten einer ersten Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zum Schmelzen anorganischer Materialien dargestellt. Die

- Vorrichtung ist als Ganzes mit 1 bezeichnet. Fig. 1B zeigt eine Ansicht der Vorrichtung 1 aus Sicht des Pfeils B in Fig. 1A. Fig. 1C stellt eine Aufsicht gesehen in Richtung des Pfeils C in Fig. 1B dar. Die Vorrichtung 1 umfasst ein als
- 5 Skulptiegel ausgeführtes Schmelzgefäß 3. Der Tiegel ist aus Rohren 7 gefertigt, durch die im Betrieb der Vorrichtung zur Kühlung des Gefäßes Kühlmittel geleitet wird. Als Material für die Rohre ist unter anderem Kupfer aufgrund seiner guten Wärmeleitfähigkeit geeignet. Kupfer weist jedoch andererseits
- 10 keine besonders hohe Festigkeit auf, so dass auch Rohre aus hoch mechanisch oder temperaturfestem Metall, insbesondere solche aus hochfestem oder warmfestem Stahl geeignet sein können.
- 15 Um den Wärmeverlust über die Skultwände zu minimieren, können die Wände, also bei dieser Ausführungsform der Vorrichtung die Rohre des Skultiegels außerdem mit einer wärmestrahlungs-reflektierenden Oberfläche ausgestattet sein. Beispielsweise können dazu die Rohre 7 mit einer Platin- oder
- 20 Goldbeschichtung versehen sein, die insbesondere auch poliert sein kann, um das Reflexionsvermögen zu erhöhen. Auch Rhodium, Chrom, Nickel oder Palladium, sowie deren Legierungen können dazu eingesetzt werden.
- 25 Um Reaktionen an der Dreiphasengrenze zu unterdrücken, die am Rand der Schmelzbadoberfläche zur Oberofenatmosphäre entstehen, ist am Tiegel im Bereich der Schmelzbadoberfläche ein Feuerfestkragen 13 angeordnet. Der Kragen ragt seitlich über den Tiegelrand hinaus. Der Boden des Kragens ist
- 30 außerdem gekühlt. Am Rand wird der Kragen 13 durch eine Feuerfest-Keramikwand abgeschlossen.

In den Feuerfestkragen ist ein Zulauf 9 und ein Ablauf 10 mit Schmelzgutrinne 11 eingearbeitet, wobei der Zulauf als Einrichtung zur kontinuierlichen Zuführung von Schmelzgut und der Ablauf als Einrichtung zur kontinuierlichen Entnahme von Schmelzgut dient, wobei durch den Zulauf und Ablauf im Bereich der Schmelzbadoberfläche des Schmelzgefäßes kontinuierlich Schmelzgut zu- und abgeführt wird. Am Boden 14 des Schmelzgefäßes ist außerdem ein Bodenablauf 15 angeordnet, durch welchen der Tiegel entleert werden kann. Anders als in der in Fig. 1 gezeigten Ausführungsform können die Skallrohre auch aus der Schmelzbadoberfläche herausragen und zumindest im Bereich der Schmelzbadoberfläche zur Erhöhung der chemischen Resistenz beispielsweise kunststoffbeschichtet sein. Als Kunststoff ist dazu insbesondere Teflon geeignet.

An der Seitenwandung dieser Ausführungsform der Vorrichtung 1 sind in entsprechenden Aussparungen in der Seitenwandung 16 des Schmelzgefäßes zwei Elektroden 5 als Einrichtung zur konduktiven Beheizung der Schmelze angeordnet. Die Elektroden weisen Kühlmittelanschlüsse 6 als Bestandteil einer Einrichtung zur Kühlung der Elektroden auf, über welche Kühlmittel durch Kanäle im Inneren der Elektroden geleitet wird. Die Elektroden 5 ersetzen einen Teil der Seitenwandung 16 des Schmelzgefäßes 3, wobei die Elektroden 5 außerdem gegenüberliegend am Schmelzgefäß angebracht sind. Um die Stromdichte im Schmelzkontaktmaterial der Elektroden gering zu halten, sind die Elektroden 5 großflächig gehalten. Bevorzugt ersetzen die Elektroden 5 dabei mindestens 15 % der Wandungsfläche des Schmelzgefäßes im Bereich der Schmelze.

Zum Heizen der Schmelze wird über die Elektroden 5 ein Heizstrom durch die Schmelze geschickt, wobei die Elektroden 5 gegenüber dem Schmelzgefäß 3 isoliert befestigt sind, so dass kein Strom über die Wandungen des Schmelzgefäßes fließen und die Heizleistung mindern kann. Um im Falle eines Defektes der Isolierung dennoch die Kurzschlussfestigkeit zu erhalten, können außerdem auch die Wandelemente des Schmelzgefäßes in zueinander isolierte Segmente aufgeteilt sein. Die Elektroden sind ferner auf denselben Seiten der Vorrichtung 1 wie Zulauf 9 und Ablauf 10 der Schmelze angeordnet, so dass der Heizstrom zwischen den Elektroden im wesentlichen in Richtung der Hauptfließrichtung der Schmelze oder entgegengesetzt fließt.

Die Elektroden sind großflächig dimensioniert, so dass der aus den Elektroden in die Schmelze austretende Strom an keiner Stelle der Schmelzkontaktfläche eine Stromdichte von 5 A/cm² überschreitet. Über die Elektroden 5 wird durch die im Schmelzgefäß 3 befindliche Schmelze mittels einer Einrichtung zur Erzeugung von Wechselstrom ein Heizstrom, bevorzugt mit einer Wechselstromfrequenz in einem Bereich von 50 Hz bis 50 kHz, besonders bevorzugt mit einer Wechselstromfrequenz in einem Bereich von 2 kHz bis 10 kHz geleitet.

Im Boden 14 des Tiegels sind außerdem Düsen 18 angeordnet, mit welchen Bubbling-Gas in die Schmelze eingeblasen werden kann, um die Schmelze zusätzlich durchzurühren.

Fig. 1B zeigt zusätzlich schematisch eine Stromversorgung 20, welche die Elektroden 5 mit dem Heizstrom für die Schmelze versorgt. Die Stromversorgung 20 ist regelbar ausgestaltet, wobei die Regelung mittels einer programmgesteuerten

Recheneinrichtung 24 erfolgt. Mit der Recheneinrichtung 24 werden Temperaturmesswerte eines oder mehrerer Temperaturfühler 22 erfasst und die Heizstromleistung der Stromversorgung geregelt. Die Recheneinrichtung dient in Zusammenhang mit den Temperaturfühlern 20 als Einrichtung zur Einstellung einer geeigneten Temperatur in der Schmelze, die zumindest $T_{\text{eff}} - 20\%$ bis $T_{\text{eff}} + 20\%$ beträgt, um einen energiesparenden Betrieb zu ermöglichen.

10 Außerdem kann mit der Recheneinrichtung 20, die über geeignete Schnittstellen an eine steuerbare Einrichtung zur Förderung von Schmelzgut auch der Durchsatz angepasst werden, so dass die erforderlichen mittlere Verweilzeit im Aggregat nicht unterschritten wird. Die Recheneinrichtung kann daher
15 vorteilhaft auch als Bestandteil einer Einrichtung zur Anpassung des relativen Durchsatzes von Schmelzgut an die erforderliche Verweilzeit in der Schmelze fungieren.

Fig. 2 zeigt eine weitere Ausführungsform einer
20 erfindungsgemäßen Vorrichtung 1. Auch diese Ausführungsform umfasst ein als Skulptiegel ausgeführtes Schmelzgefäß 3 mit Metallrohren 7. Die Metallrohre 7 sind an einer Bodenplatte über eine elektrische Isolierung 40 befestigt. Die Bodenplatte dieser Ausführungsform einer erfindungsgemäßen
25 Vorrichtung 1 umfaßt eine erste Bodenplatte 44, auf der eine gekühlte, quarzalgeschlickerte zweite Bodenplatte 44 angeordnet ist, so daß auch im Bodenbereich gekühlte Wände vorhanden sind. Dementsprechend sind alle Wandbestandteile, die mit der Schmelze in Kontakt sind, gekühlt, so daß ein
30 Aufheizen zumindest eines Bereiches der Schmelze über die Anwendungsgrenztemperatur der Materialien dieser Wandbestandteile möglich ist.

Diese Ausführungsform der Vorrichtung 1 weist zur Beheizung der Schmelze im Schmelzgefäß 3 eine Einrichtung zur induktiven Beheizung auf. Diese Einrichtung umfasst eine Induktionsspule 26, welche das Schmelzgefäß, beziehungsweise die im Schmelzgefäß vorhandene Schmelze umgibt. Ebenso wie die anhand der Figuren 1A bis 1C erläuterte Ausführungsform ist ein Ablauf 10 mit Ablaufrinne 11 als Einrichtung zur kontinuierlichen Entnahme von Schmelzgut vorgesehen.

10

Die Vorrichtung 1 weist außerdem eine Einrichtung zur kontinuierlichen Zuführung von Schmelzgut auf. Diese umfaßt bei der anhand von Fig. 2 gezeigten Ausführungsform ein Förderband 28, mit welchem Schmelzgut in Form von Gemenge und/oder Scherben 34 durch eine Einlegeöffnung 32 zugeführt und auf die Schmelzbadoberfläche aufgelegt wird. Ein Wall 38 verhindert, daß nicht aufgeschmolzenes, auf der Schmelzbadoberfläche aufschminnendes Schmelzgut direkt zum Ablauf 10 gelangen kann und hilft so, die erforderliche Verweilzeit von Schmelzgut im Schmelzgefäß 3 einzuhalten.

15
20

Die Geschwindigkeit der Gemengeeinlage und damit der Durchsatz oder der relative Durchsatz sind durch die Fördergeschwindigkeit des Förderbandes 28 einstell- oder steuerbar. Die Steuerung erfolgt dabei über eine programmgesteuerte Recheneinrichtung 24. Die Recheneinrichtung 24 in Verbindung mit den steuerbaren Antrieb 30 erlaubt eine Anpassung der Einlagegeschwindigkeit von Schmelzgut und damit auch des Durchsatzes der Vorrichtung 1. Das Förderband in Verbindung mit dem durch eine Recheneinrichtung 24 gesteuerten Antrieb 30 stellen somit auch eine Einrichtung zur Anpassung des relativen Durchsatzes

25
30

an die erforderliche Verweilzeit von Schmelzgut im Schmelzaggregat, beziehungsweise im Tiegel 3 dar.

Bevorzugt wird dabei auch die Leistung der Induktionsspule 26 von der Recheneinrichtung in ähnlicher Weise wie die Stromleistung bei der konduktiven Beheizung der anhand der Fig. 1B gezeigten Ausführungsform unter Auswertung der Schmelztemperatur gesteuert, um die Schmelztemperatur in einem Bereich von $T_{\text{eff}}-20\%$ bis $T_{\text{eff}}+20\%$ einzuregeln.

Zusätzlich sind ein Wannenbrenner 46 und ein oberhalb der Auslaufrinne 11 angeordneter Überlaufbrenner 48 angeordnet. Mit Hilfe dieser Brenner kann insbesondere zum Anfahren der Vorrichtung 1 Schmelzgut aufgeschmolzen werden, so daß das aufgeschmolzene Schmelzgut an das Hochfrequenzfeld der Spule 26 ankoppelt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1:

Energieeinsparung beim Läutern

Durch die Erhöhung der Schmelztemperatur erfolgt sowohl eine Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichtes als auch eine Erniedrigung der Viskosität. Die Erniedrigung der Viskosität hat eine Erhöhung der Blasenauftiegeschwindigkeit, sowie eine Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit der Gase in der Schmelze zur Folge.

Es wurde beispielsweise bei einer $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glaskeramikschmelze experimentell ermittelt, dass durch eine Temperaturerhöhung von 1700°C auf 1900°C der Durchsatz in einem Läuteraggregat ohne Einbuße an Qualität um mindestens
5 den Faktor 5 gesteigert werden kann.

Durch die Temperaturerhöhung erfolgt eine Viskositätserniedrigung der Schmelze und damit verbunden eine Erhöhung der Blasenauftriebsgeschwindigkeit um den Faktor 5.
10

Weiterhin baut sich bei der Redoxläuterung bei rascher Temperaturerhöhung in der Schmelze ein O_2 -Überdruck auf, der sich bei niedrigen Schmelztemperaturen erst allmählich durch Blasenbildung und Blasenaustrag wieder abbaut.
15

Die Fig. 3 zeigt dazu ein Diagramm, in dem die Temperatur (links) und der Sauerstoffpartialdruck, p_{O_2} (rechts) einer Schmelze gegen die Versuchsdauer aufgetragen sind.

20 Bei dem Versuch zu Fig. 3 wurde ein Gemenge mit einem As_2O_3 - Läutermittel bei 1550°C eingeschmolzen und nacheinander auf 1600°C und 1650°C aufgeheizt. Bei jeder Temperaturerhöhung nimmt zunächst der p_{O_2} - Wert sehr rasch zu, um dann allmählich abzufallen. Mit steigender Temperatur nimmt auch
25 der As_2O_5 - Gehalt ab. Die Abnahme des p_{O_2} - Wertes ist um so schneller, je höher die Schmelztemperatur ist.

Durch die starke Temperaturerhöhung verschiebt sich beim Läutern zum einen das Redoxgleichgewicht stark zu Gunsten der
30 O_2 -Bildung, dadurch wird der p_{O_2} -Druck in der Schmelze stark erhöht, was zur Bildung neuer bzw. größerer Blasen beiträgt. Zum anderen erhöht sich auch die

Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in der Schmelze, was zu einer Beschleunigung der Diffusion des Sauerstoffs in schon vorhandene Blasen führt.

- 5 Neben der Verringerung des Energieverlustes hat das erfindungsgemäße Verfahren noch den Vorteil, dass die beispielsweise in der DE 199 39 779 beschriebenen Hochtemperaturläutermittel eingesetzt werden können.
- 10 So kann bei Läutertemperaturen über 1700°C besonders vorteilhaft SnO_2 eingesetzt werden. Das Zinnoxid, SnO_2 , gibt die Hauptmenge an Sauerstoff erst oberhalb von etwa 1700 °C ab.
- 15 In der Arbeit von N.Shimatani „Fining methods without arsenic oxide for $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramic“ wird ein Verhältnis $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_T$ von 0.05 bei 1450°C; 0.1 bei 1525°C und 0.15 bei 1600°C angegeben. Der Index „T“ bezeichnet dabei die Gesamtkonzentration.
- 20 Eigene Versuche an einem Display-Glas haben Werte von $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_T$ von 0.18 bei 1600°C, 0.21 bei 1650°C und 0.24 bei 1700°C ergeben. Das $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_T$ -Verhältnis ist außerdem etwas von der Glaszusammensetzung abhängig. Bei hohen Viskositäten der
- 25 Glasschmelze spielt auch die Zeit zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes eine entscheidende Rolle. Dies erklärt die leicht unterschiedlichen Werte bei relativ ähnlichen Glaszusammensetzungen.
- 30 Fig. 4 zeigt nochmals zur Verdeutlichung den Sn^{2+} Gehalt in Abhängigkeit von der Temperatur bei Aluminosilicatgläsern, welche nach 1 bis 4 Stunden Schmelzen bei entsprechender

Temperatur hergestellt worden sind. Aufgetragen ist der Anteil von Sn^{2+} in Prozent des Gesamtanteils Sn_T .

5 Zu erkennen ist, dass der Anteil an Sn^{2+} mit steigender Temperatur zunimmt. Es wird deutlich, dass mit steigender Temperatur mehr Sn^{4+} in Sn^{2+} umgesetzt wird.

Läutertemperaturen über 1700°C sind somit vorteilhaft, da hier das Zinnoxid wesentliche Anteile, wenn nicht sogar die Hauptmenge an Sauerstoff abgibt.

10 An dem $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ -Verhältnis lässt sich unter sonst gleichen Versuchsbedingungen und Glaszusammensetzungen erkennen, wie hoch die Läutertemperatur der Glasschmelze war.

Glas welches derart hergestellt wurde, zeigt also ein
15 temperaturabhängiges Verhältnis von Sn^{2+} zu Sn_T . Für dieses Verhältnis von Sn^{2+} zu Sn_T zeigt Fig. 4 Gläser mit einem Wert von größer als 0.25, bevorzugt werden jedoch Gläser mit einem Wert, welcher größer als 0.35 ist, und besonders bevorzugt werden Gläser mit einem derartigen Wert, welcher größer als
20 0.45 ist.

Aus derartigen Gläsern hergestellte Glasprodukte weisen in der Regel dann die gleichen Verhältnisse von Sn^{2+} zu Sn_T auf, falls nicht wesentliche Hochtemperaturprozesse durchgeführt
25 würden, welche ähnliche Temperaturen, wie die vorstehend besprochenen erreichen.

Das Läutern bei hohen Schmelztemperaturen (über 1650°C) mit Hochtemperatur-Redox-Läutermitteln hat den zusätzlichen
30 Vorteil, dass bei tieferen Temperaturen um 1400°C bis 1500°C die Bildung von Blasen an Platin stark unterdrückt wird. Platin ist insbesondere als Schmelzkontaktmaterial für die

Elektroden bei konduktiver Beheizung geeignet. Die Hochtemperatur-Redox-Läutermittel nehmen bei diesen niedrigen Temperaturen den Sauerstoff wieder auf, der bei der Wasserstoffdiffusion durch das Platin entsteht.

5

Die Erfinder haben überraschend festgestellt, dass der Energieverlust durch die wassergekühlten Wände eines Skulptiegel zwischen 1700°C und 2400°C nicht, wie man zunächst erwarten würde, exponentiell ansteigt, sondern nur linear

10

Fig. 5 zeigt dazu ein Diagramm, bei welchem die Wärmestromdichte j durch die Skulptwand in W/cm^2 gegen die Temperatur der Schmelze aufgetragen ist. Die Wärmestromdichte durch die Wände eines Skulptiegels wurde bei einer $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ - Glaskeramikschemelze in Abhängigkeit von der Temperatur oberhalb 1650 °C gemessen. Die Messwerte sind in nachstehender Tabelle aufgelistet:

15

20	$T = 1700 \text{ °C}$	$j = 13 \text{ W / cm}^2$
	$T = 1900 \text{ °C}$	$j = 22 \text{ W / cm}^2$
	$T = 2100 \text{ °C}$	$j = 31 \text{ W / cm}^2$
	$T = 2300 \text{ °C}$	$j = 40 \text{ W / cm}^2$

25

Die im Diagramm der Fig. 5 aufgetragenen Messwerte zeigen deutlich, dass der Wärmestrom durch die Skulptwand in dem gemessenen Temperaturbereich nur linear ansteigt.

30

Die Erfinder haben gefunden, dass beispielsweise beim Aufheizen der Glasschemelze einer $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ Glaskeramik von 1700 °C auf 1900 °C und Läutern der Glasschemelze bei

1900 °C und einer Durchsatzsteigerung um den Faktor 5 in einem 100 Liter Skulttiegel der Energiebedarf pro Gewichtseinheit E_{tot} , einschließlich dem stärkeren Energieverlust durch die wassergekühlten Metallrohre des Skulttiegels und der zusätzlichen Nutzwärme zum weiteren Aufheizen der Schmelze um mindestens den Faktor 2,5 verringert wird.

10

Experiment zum Läutern bei konstantem Schmelzvolumen

An einem konventionellen keramischen Einschmelzaggregat ist ein 100 Liter Skult-Läutertiegel angeschlossen. In einem kontinuierlichen Prozess werden in dem 100 Liter Skulttiegel 1000 kg Glasschmelze pro Tag geläutert. Der Skulttiegel weist bei 1700 °C einen Energieverlust von 153 kW über die wassergekühlten Metallrohre auf. Dies ergibt einen Wärmeverlust von 3672 kWh/d oder bei einem Durchsatz von 1000 kg/d einen Energieverlust pro Gewichtseinheit von 3,67 kWh/kg.

Die Glasschmelze wird anschließend in dem Skulttiegel von 1700°C auf 1900 °C erhitzt.

25

Um 1000kg Glasschmelze von 1700°C auf 1900°C zu erhitzen, werden etwa 300000 kJ oder 83,4 kWh Nutzwärme benötigt (bei einer Nutzwärme von 1,5 kJ/(kg * K)). Durch die Temperaturerhöhung von 1700°C auf 1900°C erhöht sich der Energieverlust im 100 Liter Skulttiegel von 153 kW auf etwa 258 kW, beziehungsweise von 3672 kWh/d auf 6192 kWh/d.

30

Für die Läuterung von 1000 kg Glasschmelze in einem 100 Liter Skulttiegel bei 1900°C werden $83,4 + (6192 - 3672) = 2603$ kWh bzw. 2,6 kWh/kg mehr benötigt als bei 1700°C.

- 5 Durch die Beschleunigung der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes und der Erhöhung Blasenauftiegeschwindigkeit bei 1900 °C um mindestens den Faktor 5 gegenüber 1700 °C ist jedoch eine Durchsatzsteigerung von 1000 kg/d bei 1700°C auf 5000 kg/d
10 bei 1900°C, beziehungsweise eine Verkürzung der erforderlichen Verweilzeit t um den Faktor 5 möglich, ohne dass eine Verschlechterung der Glasqualität eintritt.

- Zum Läutern der 5000kg bei 1900 °C werden dann insgesamt 417
15 kWh + 6192 kWh = 6609 kWh benötigt, wobei die 417 kWh die Nutzwärme für die 5000 kg mit je 83,4 kWh pro 1000 kg sind. Damit erniedrigte sich der Energieverlust pro Gewichtseinheit E_v von :

- 20 3,67 kWh/kg bei 1700 °C auf
6609 kWh / 5000 kg = 1,32 kWh/kg bei 1900 °C.

- Durch die Erhöhung der Temperatur der Glasschmelze um nur 200 °C konnte so der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit E_{tot}
25 um den Faktor $3,67 \text{ kWh/kg} / 1,32 \text{ kWh/kg} = 2,78$ erniedrigt werden.

- Bei einer Läutertemperatur von 1900 °C anstelle von 1700°C und einer Durchsatzerhöhung im Skulttiegel um den Faktor 5
30 lassen sich allgemein Reduzierungen des Energieverlustes pro Gewichtseinheit geschmolzenes Glas etwa um den Faktor 2.5 bis 3 erreichen.

Experiment zum Läuterung bei konstantem Durchsatz

Die Erfinder haben weiterhin erkannt, dass es auch möglich
5 ist, bei der höheren Schmelztemperatur, anstelle den
Durchsatz zu erhöhen, ein kleineres Schmelzaggregat mit
gekühlten Wänden einzusetzen.

Wie im vorherigen Beispiel wird in einem 100 Liter
10 Skultiegel bei 1700 °C geläutert. Der Energieverlust des 100
Liter Skultiegels beträgt dabei wieder 153 kW bzw. 3672
kWh/d. Bei einem Tagesdurchsatz von 1000 kg beträgt der
Energieverlust pro Gewichtseinheit wieder 3,67 kWh/kg.

15 In einem zweiten Versuch wird der gleiche Tagesdurchsatz von
1000kg gefahren aber in einem deutlich kleineren Skultiegel
von nur 20 Liter bei 1900 °C geläutert. Die Glasqualität hat
sich gegenüber dem 100 Liter Skultiegel, der bei 1700 °C
betrieben wurde, nicht verschlechtert.

20

Zum Aufheizen der 1000 kg Glasschmelze von 1700 °C auf 1900
°C wurden wieder 83,4 kWh Nutzwärme benötigt. Der kleinere
Skultiegel mit 20 Liter Fassungsvermögen weist bei 1900 °C
einen Energieverlust von 90 kW bzw. 2160 kWh/d auf, gegenüber
25 einem Energieverlust von 153 kW bzw. 3672 des 100
Litertiegels bei 1700 °C. Der Energieverbrauch bei 1900 °C
beträgt in einem 20 Liter Skultiegel nur 83,4 kWh + 2160 kWh
= 2243 kWh oder 2,24 kWh/kg.

30 Durch die Temperaturerhöhung und dem damit möglichen Einsatz
des 20 Litertiegels wurde eine Verminderung des

Energieverbrauchs/kg um den Faktor $3,67 \text{ kWh/kg} / 2,24 \text{ kWh/kg}$
= 1,64 erreicht.

Die geringere Energieeinsparung bei einem konstanten
Schmelzvolumen ist auf den größeren Flächenfaktor F_0

5 (Verhältnis Wandfläche zu Schmelzvolumen) bei kleineren
Tiegeln zurück zu führen. In der Fig. 6 ist der Flächenfaktor
 F_0 gegen das Schmelzvolumen aufgetragen.

Wird anstelle eines 100 Liter Skulptiegel bei 1700°C ein 20
10 Liter Skulptiegel bei 1900°C eingesetzt, dann erniedrigt
sich der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit E_{tot} mindestens
um den Faktor 1,5.

15

Beispiel 2: Versuch zur Ermittlung von T_{eff} :

Wie bereits oben erläutert, durchläuft der Energieverbrauch
20 E_{tot} , d.h. die Summe aus Energieverlust pro Gewichtseinheit E_v
durch die Wände und den Boden und der Nutzwärme pro
Gewichtseinheit E_N zum Aufheizen der Schmelze, bei T_{eff} ein
Minimum, sofern der Durchsatz an die erforderliche
Verweilzeit t angepasst wird.

25

Für einen 700 Liter Skulptiegel wird für die Läuterung die
Temperatur T_{eff} abgeschätzt.

Die Berechnung des Energieverlustes durch die Wände und den
30 Boden in Abhängigkeit von der Temperatur erfolgt mit Hilfe
des in Fig. 5 dargestellten Diagramms.

Die Abschätzung der benötigten Aufenthaltszeit der Schmelze im Schmelzgefäß bzw. des Anstieges des Durchsatzes in Abhängigkeit von der Temperatur kann in erster Näherung über die Zunahme des Blasenauftriebs erfolgen. Die Geschwindigkeit des Blasenauftriebs v berechnet sich nach der Formel:

$$v = \frac{2}{9} * \rho * g * r^2 * \frac{1}{\eta}$$

(V = Blasenauftriebsgeschwindigkeit; ρ = Dichte der Glasschmelze; g = Gravitationskonstante; r = Radius der Blasen; η = Viskosität der Glasschmelze;)

10. Die Dichte der Schmelze und die Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Schmelze können experimentell bestimmt bzw. mit Hilfe der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung extrapoliert werden.

15. Bei dieser Abschätzung sind die Beschleunigung des Blasenauftriebs durch die erhöhte Konvektion bei hohen Temperaturen oder die Veränderung des Redox-Gleichgewichts bei einer Redox-Läuterung nicht berücksichtigt.

20. Die Temperaturabhängigkeit des Energieverlusts pro Gewichtseinheit E_v berechnet sich aus der Temperaturabhängigkeit des Wärmeverlustes und der Temperaturabhängigkeit der benötigten Aufenthaltszeit der Schmelze im Schmelzvolumen.

25

Die Temperaturabhängigkeit der Nutzenergie pro Gewichtseinheit E_N wird mit 0,42 Wh/(kg*K) eingesetzt.

Fig. 7 zeigt den Energieverlust pro Gewichtseinheit E_v durch die Wände des Schmelzaggregats und die zusätzliche Nutzwärme pro Gewichtseinheit E_N als Funktion der Schmelztemperatur. Die Gewichtseinheit ist hier zweckmäßigerweise in Tonnen und

30

die Energie in Kilowattstunden angegeben. Bei etwa 1950°C ist der Energieverlust pro Gewichtseinheit etwa genau so groß wie die Nutzwärme pro Gewichtseinheit zur Erhöhung der Schmelzenergie. Der gesamte Energieverbrauch pro
 5 Gewichtseinheit E_{tot} des Schmelzguts durchläuft bei 2100 °C, beziehungsweise 2373 °K ein Minimum.

Die in Fig. 7 graphisch dargestellten Werte sind nochmals in nachstehender Tabelle aufgelistet:

10

Tabelle 1

Temperatur [°C]	Energie- verlust [kWh]	Durch- satz [t/d]	Energie- verlust [kWh/t]	Nutzwärme [kWh/t]	Energie- verbrauch [kWh/t]
1500	3600	3	1200	0	1200
1600	7650	9	864	42	906
1700	11520	20	524	84	608
1900	19440	86	240	168	408
2100	27480	280	98	252	350
2300	35520	740	48	336	384

Aus der Tabelle 1 geht ebenfalls hervor, dass das Minimum des
 15 Energieverbrauchs in diesem Beispiel bei etwa 2100 °C, beziehungsweise 2377 °K liegt. Diese Temperatur entspricht T_{eff} .

Der Energieverlust/t bzw. der Energieverlust pro
 20 Gewichtseinheit E_v erreicht bei diesem Beispiel bei etwa 1950 °C die gleiche Größe wie die zusätzliche Nutzenergie/t bzw. die Nutzenergie pro Gewichtseinheit E_N zum Aufheizen der

Schmelze von 1500°C (T_{kon}) bis auf 1950 °C. Bei 1950°C ist E_v
= E_N .

Gelingt es durch Zusatzmaßnahmen, den relativen Durchsatz zum
5 Beispiel um den Faktor zwei zusätzlich zur Temperaturerhöhung
zu steigern, dann wird die Temperatur T_{eff} bereits bei einer
niedrigeren Schmelztemperatur von etwa 1900°C erreicht, wie
dies aus der Fig. 8 hervorgeht. Maßnahmen, mit welchen der
Durchsatz beim Läutervorgang entsprechend gesteigert werden
10 kann, wurden bereits oben beschrieben.

Beispiel 3: Einschmelzen bei konstantem Schmelzvolumen

15 Analog der Läuterung kann auch beim Einschmelzen von Gemenge
die Aufenthaltszeit der Schmelze im Schmelzaggregat mit
steigender Temperatur deutlich verringert und damit der
Durchsatz erhöht werden.

Auch beim Einschmelzen von Gemenge kann T_{eff} über die
20 Aufenthaltszeit t der Glasschmelze im Schmelzaggregat
bestimmt werden.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Verweilzeit t
ist in Fig. 9 der \ln der Reaktionsrate k für die Auflösung
25 von SiO_2 gegen $1/T \cdot 1000$ (in Grad Kelvin, °K) der Schmelze
aufgetragen. Aus der Figur 9 lässt sich die
Aktivierungsenergie für das Aufschmelzen des Gemenges
abschätzen, da das SiO_2 sich von den Gemengebestandteilen des
Schmelzguts mit am langsamsten auflöst. Aus Fig. 9 geht
30 hervor, dass sich die Geschwindigkeit der Auflösung des
Gemenges exponentiell mit der Temperatur erhöht. Die
Aufschmelzgeschwindigkeit von SiO_2 nimmt pro 100 K um etwa

einen Faktor 3 zu. Diese Werte wurden an einem Glas zur Herstellung von Ampullen für die Pharmaindustrie gemessen.

5 Auch beim Einschmelzen kann T_{eff} zu niedrigeren Temperaturen verschoben werden durch zusätzliche Maßnahmen zur Erhöhung des Durchsatzes.

10 Experimente zeigten, dass ab einer Temperatur, bei der die Viskosität der Schmelze $< 10^3$ dPas, vorzugsweise $< 10^2$ dPas ist und die Temperaturdifferenz zwischen der Schmelze an der gekühlten Wand und der Schmelze im Innern der Schmelze > 150 K vorzugsweise > 250 K beträgt, die Einschmelzgeschwindigkeit in dem Schmelzaggregat sprunghaft ansteigt.

15 Die Untersuchungen haben ergeben, dass bei einer Viskosität der Glasschmelze von $< 10^3$, vorzugsweise $< 10^2$ dPas durch die erhöhte Konvektion und die stärkeren Scherkräfte die Einschmelzgeschwindigkeit zusätzlich zu der Temperatur bedingten, höheren Einschmelzgeschwindigkeit um den Faktor
20 1,5 bis 5 erhöht wird.

Weiterhin hat sich gezeigt, dass durch das Durchmischen der Schmelze mit einem Rührer oder durch Bubbling die Einschmelzgeschwindigkeit, ähnlich wie durch die Konvektion,
25 um den Faktor 1,5 bis 5 erhöht werden kann. Im Gegensatz zur Konvektion gibt es bei der Durchmischung mit Rührer oder Bubbling keine Schwellentemperatur beziehungsweise Schwellenviskosität.

30 Die Erhöhung der Einschmelzgeschwindigkeit durch den Einsatz von Pellets statt Pulver liegt bei einem Faktor von 1,5 bis etwa 6 je nach Gemenge. Es hat sich gezeigt, dass das

Einrühren von Pellets zu einem schnelleren Aufschmelzen des Gemenges führt, als das Einrühren von pulverförmigem Gemenge. Pulverförmiges Gemenge lässt sich nur schwer rasch in die Schmelze einrühren. Es wurde festgestellt, dass Gemenge in
5 Form von Pellets am schnellsten in die Schmelze eingebracht und eingerührt werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Schmelzen anorganischer Materialien,
 5 Gläser und/oder Glaskeramiken in einem Schmelzaggregat mit
 gekühlten Wänden, bei welchem dem Schmelzaggregat
 Schmelzgut zugeführt und durch Zuführung von Heizenergie
 erhitzt wird dadurch gekennzeichnet, dass
- die Temperatur T_{eff} bestimmt wird, bei der der
 - 10 Energieverbrauch pro Gewichtseinheit des Schmelzguts bei
 angepasstem Durchsatz minimal ist,
 - die Temperatur der Schmelze in dem Schmelzaggregat so
 gewählt ist, dass sie in einem Bereich von
 $T_{\text{eff}} - 20\%$ bis $T_{\text{eff}} + 20\%$ liegt und
 - 15 - der Durchsatz so gewählt wird, dass er an die erforderliche
 Verweilzeit angepasst ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 die Temperatur T_{eff} gegeben ist durch

20

$$\left. \frac{dE_{\text{tot}}}{dT} \right|_{T=T_{\text{eff}}} = 0 = \left. \frac{dE_N}{dT} \right|_{T=T_{\text{eff}}} + \left. \frac{dE_V}{dT} \right|_{T=T_{\text{eff}}},$$

wobei die E_N die Nutzwärme pro Gewichtseinheit Schmelzgut
 25 und E_V den Energieverlust pro Gewichtseinheit Schmelzgut
 bezeichnen.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
 die Ableitung der Nutzwärme pro Gewichtseinheit Schmelzgut
 30 nach der Temperatur gegeben ist durch $dE_N/dT = c_p$, wobei c_p
 die spezifische Wärmekapazität der Schmelze bezeichnet.

4. Verfahren gemäß Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ableitung des Energieverlusts pro Gewichtseinheit Schmelzgut, E_v nach der Temperatur gegeben ist durch
$$dE_v/dT = k F_0 1/\rho \tau_0 e^{+E/T} + k T F_0 1/\rho \tau_0 (-E/T^2) e^{+E/T},$$
 wobei
5 k den gesamten Wärmedurchgang durch die Wände des Schmelzaggregats, $F_0 = F / V$ das Oberflächen- zu Volumen-Verhältnis der Schmelze, ρ die Dichte, τ_0 die erforderliche Verweilzeit bei einer Referenztemperatur T_0 , und E eine Konstante, die einer charakteristischen
10 Aktivierungstemperatur entspricht, bezeichnen.
5. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelze Wärmeenergie direkt
15 zugeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze im Schmelzaggregat zusätzlich durchmischt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die
20 Schmelze mit einem Rührer und/oder durch Bubbling durchgerührt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Konvektionsströmung in der
25 Schmelze angeregt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Konvektionsströmung durch Einstellen einer Viskosität von $< 10^3$ dPas, vorzugsweise von $< 10^2$ dPas und einer
30 Temperaturdifferenz der Schmelze der Schmelze zwischen einem inneren und einem äußeren Bereich der Schmelze von > 150 K vorzugsweise > 250 K erzeugt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Schmelzgut in Form von Gemenge zugeführt wird, welches auf die Oberfläche der Schmelze aufgelegt wird.

5

11. Verfahren nach Anspruch 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Schmelzgut in Form von Gemenge in die Schmelze eingerührt wird.

10

12. Verfahren nach Anspruch 5 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß Gemenge in Form von Pellets zugegeben wird.

15

13. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei Schmelzgut geläutert wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß eine Konvektionsströmung in der Schmelze angeregt wird.

20

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß eine Konvektionsströmung durch Einstellen einer Viskosität von $< 10^3$ dPas, vorzugsweise von $< 10^2$ dPas und einer Temperaturdifferenz der Schmelze der Schmelze zwischen einem inneren und einem äußeren Bereich der Schmelze von > 150 K vorzugsweise > 250 K erzeugt wird.

25

16. Verfahren nach Anspruch 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß von einer Seite eines Tiegels an der Schmelzbadoberfläche in den Tiegel geschmolzenes Schmelzgut eingeführt und auf einer gegenüberliegenden Seite an der Schmelzbadoberfläche wieder abgeführt wird.

30

17. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Schmelzgut unter Einsatz von Hochtemperaturläutermittel geläutert wird.
- 5 18. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelze kontinuierlich Schmelzgut zugeführt und entnommen wird.
- 10 19. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur T_{eff} für das Einschmelzen von Gemenge bestimmt wird.
- 15 20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur T_{eff} für eine Schmelze bestimmt wird, die zusätzlich durchmischt wird.
- 20 21. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur T_{eff} bestimmt wird für eine Schmelze, die eine Viskosität von $< 10^3$ dPas, vorzugsweise von $< 10^2$ dPas aufweist und die in einem Aggregat geschmolzen wird, bei dem eine Temperaturdifferenz in der Schmelze zwischen dem inneren und dem äußeren Bereich der Schmelze von > 150 K vorzugsweise > 250 K besteht.
- 25 22. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4 und 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur T_{eff} für das Läutern der Schmelze bestimmt wird.
- 30 23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur T_{eff} bestimmt wird für eine Schmelze, die eine Viskosität von $< 10^3$ dPas, vorzugsweise von $< 10^2$ dPas aufweist und die in einem Aggregat geschmolzen wird, bei dem eine Temperaturdifferenz in der Schmelze zwischen dem

inneren und dem äußeren Bereich der Schmelze von $> 150\text{ K}$ vorzugsweise $> 250\text{ K}$ besteht.

24. Verfahren nach Anspruch 22 und 23, dadurch
5 gekennzeichnet, dass die Temperatur T_{eff} bestimmt wird für eine Schmelze, bei der von einer Seite eines Tiegels an der Schmelzbadoberfläche geschmolzenes Schmelzgut in den Tiegel eingeführt und auf der gegenüberliegenden Seite an der Schmelzbadoberfläche wieder abgeführt wird.
- 10 25. Verfahren nach Anspruch 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelze Wärmeenergie direkt zugeführt wird.
- 15 26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelze Wärmeenergie durch direkte konduktive Beheizung zugeführt wird.
- 20 27. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelze Wärmeenergie durch direkte induktive Beheizung zugeführt wird.
- 25 28. Verfahren nach Anspruch 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Bereich der Schmelze auf mehr als 1700°C erhitzt wird.
- 30 29. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zumindest eines Bereiches der Schmelze kleiner oder gleich einer Temperatur gewählt wird, bei welcher die Nutzwärme und der Energieverlust pro Gewichtseinheit des Schmelzguts gleich groß sind.

30. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Anpassen des relativen Durchsatz von Schmelzgut an die erforderliche Verweilzeit in der Schmelze das Anpassen des absoluten Mengendurchsatzes umfaßt.
31. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Anpassen des relativen Durchsatz von Schmelzgut an die erforderliche Verweilzeit in der Schmelze das Anpassen des Schmelzenvolumens oder der Abmessungen des Aggregats umfaßt.
32. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die erforderliche Verweilzeit die Einschmelzzeit umfaßt.
33. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die erforderliche Verweilzeit die Läuterzeit umfaßt.
34. Vorrichtung zum Schmelzen anorganischer Materialien, Gläsern und Glaskeramiken, zur Durchführung eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 33, welche
- ein Schmelzaggregat mit gekühlten Wänden,
 - eine Einrichtung zur Zuführung von Schmelzgut, und
 - eine Einrichtung zur direkten Beheizung einer Schmelze
- umfaßt,
- gekennzeichnet durch
- eine Einrichtung zur Einstellung einer Temperatur, die zumindest $T_{\text{eff}} - 20\%$ bis $T_{\text{eff}} + 20\%$ in zumindest einem Bereich der Schmelze beträgt, wobei die Temperatur T_{eff} gegeben ist durch die Temperatur, bei welcher der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit des Schmelzguts bei an die bei gegebener Temperatur erforderliche Verweilzeit angepaßtem Durchsatz minimal ist, sowie

-eine Einrichtung zur Anpassung des relativen Durchsatzes von Schmelzgut an die erforderliche Verweilzeit in der Schmelze.

5 35. Vorrichtung gemäß Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß das Schmelzaggregat mit gekühlten Wänden einen Skultiegel umfaßt.

10 36. Vorrichtung gemäß Anspruch 34 oder 35, gekennzeichnet durch einen Rührer zum Durchrühren der Schmelze.

15 37. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 34 bis 36, gekennzeichnet durch zumindest eine Düse zur Einleitung von Bubbling-Gas.

20 38. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 34 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zur direkten Beheizung der Schmelze eine Einrichtung zur konduktiven Beheizung der Schmelze umfaßt.

39. Vorrichtung gemäß Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zur konduktiven Beheizung der Schmelze gekühlte Elektroden umfaßt.

25 40. Vorrichtung gemäß Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden in Aussparungen der gekühlten Wände des Aggregats eingesetzt sind.

30 41. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 34 bis 40, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zur direkten Beheizung der Schmelze eine Einrichtung zur induktiven Beheizung der Schmelze umfaßt.

42. Vorrichtung gemäß Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zur konduktiven Beheizung der Schmelze zumindest eine Induktionsspule umfaßt.
- 5 43. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 34 bis 42, gekennzeichnet durch eine Einrichtung zur kontinuierlichen Zuführung von Schmelzgut.
- 10 44. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 34 bis 43, gekennzeichnet durch eine Einrichtung zur kontinuierlichen Entnahme von Schmelzgut.
- 15 45. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 34 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß die gekühlten Wände eine wärmestrahlungsreflektierende Oberfläche aufweisen.
46. Glas herstellbar mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche von 1 bis 33.
- 20 47. Glas nach Anspruch 46 vorzugsweise hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche von 1 bis 33 dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Sn^{2+} zu Sn_T einen Wert von größer als 0.25, bevorzugt größer als 0.35, besonders bevorzugt größer als 0.45 aufweist.
- 25 48. Glasprodukt herstellbar mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche von 1 bis 33.
- 30 49. Glasprodukt nach Anspruch 48, vorzugsweise hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche von 1 bis 33 dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Sn^{2+} zu Sn_T einen Wert von größer als 0.25, bevorzugt größer als 0.35, besonders bevorzugt größer als 0.45 aufweist.

Fig. 1A

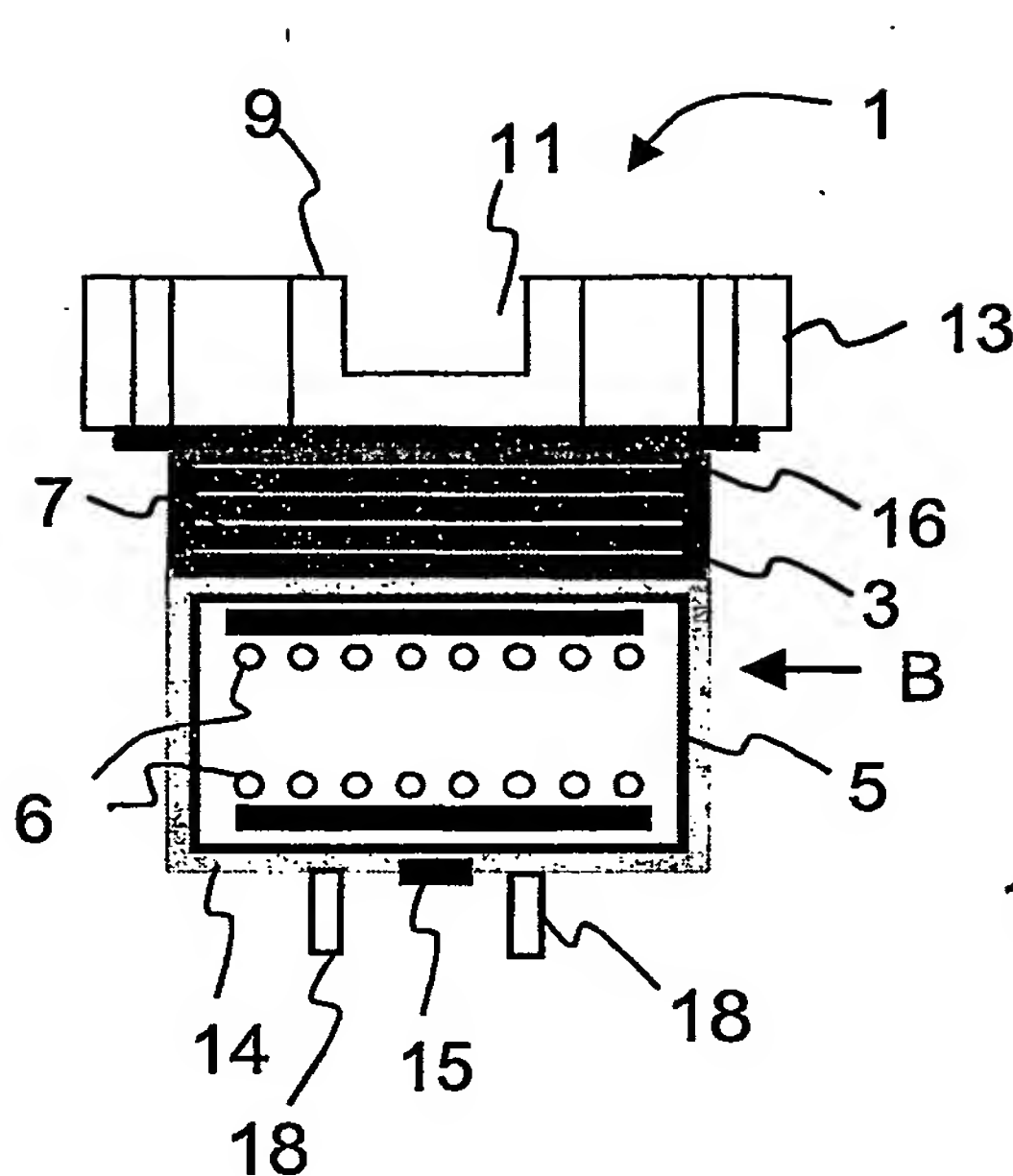


Fig. 1B

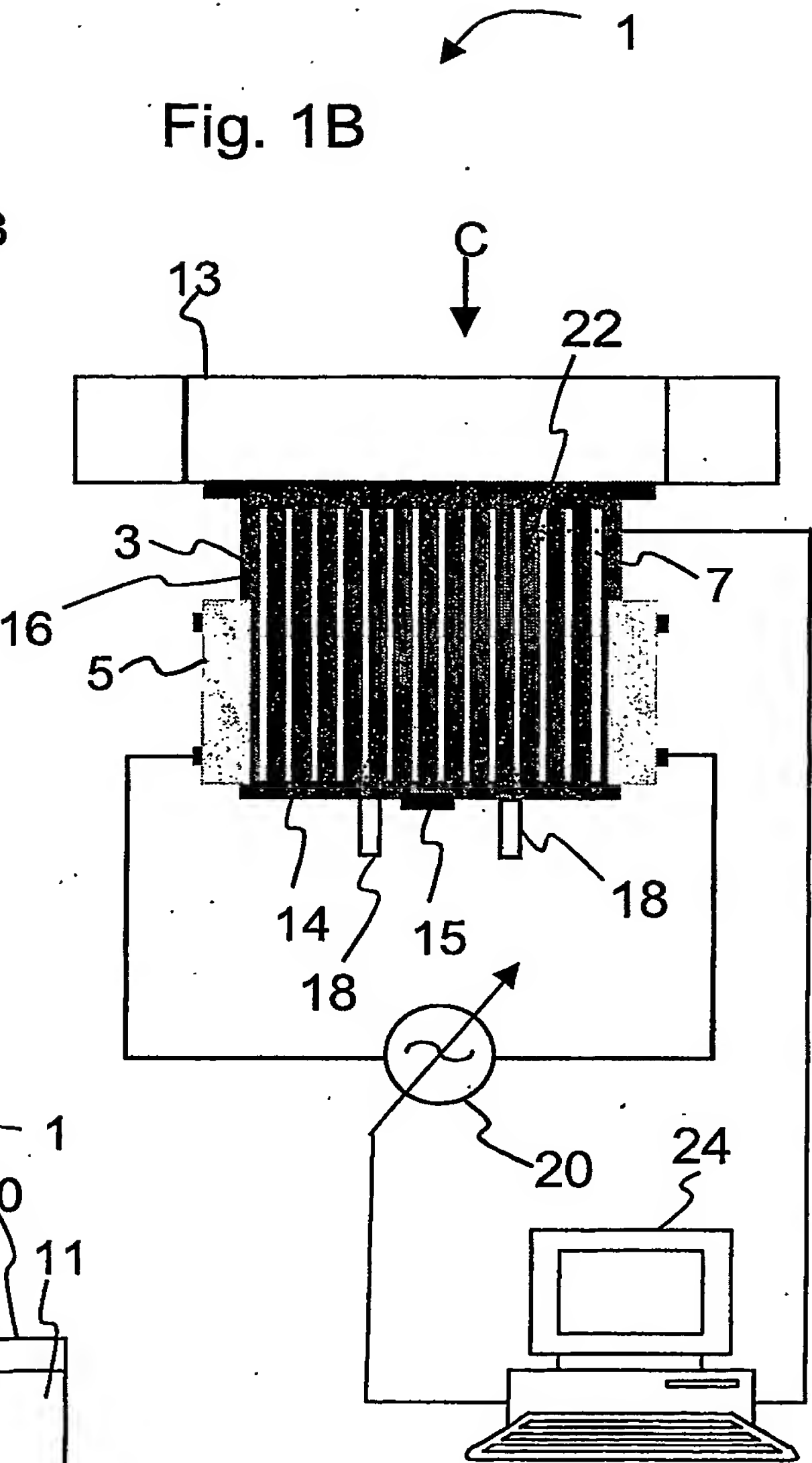


Fig. 1C

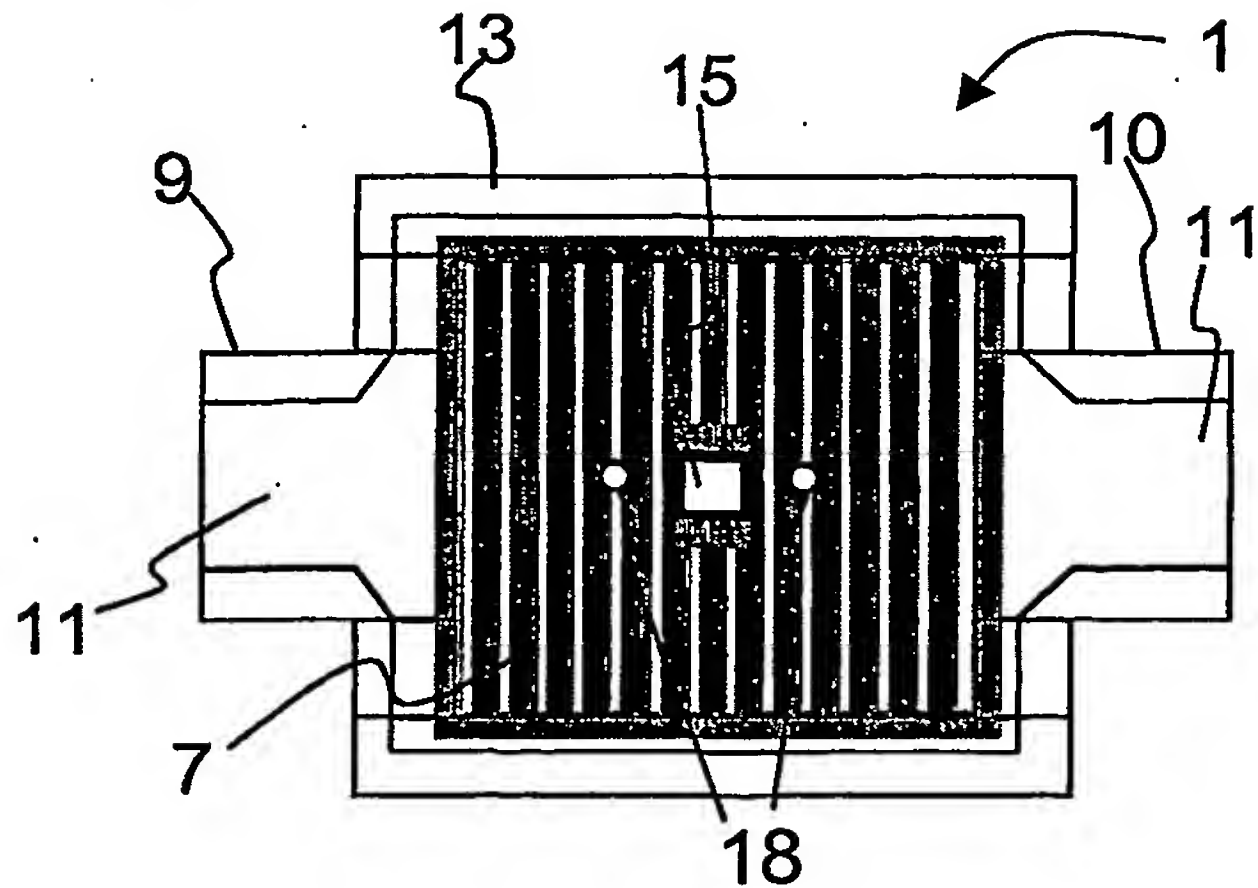


Fig .2

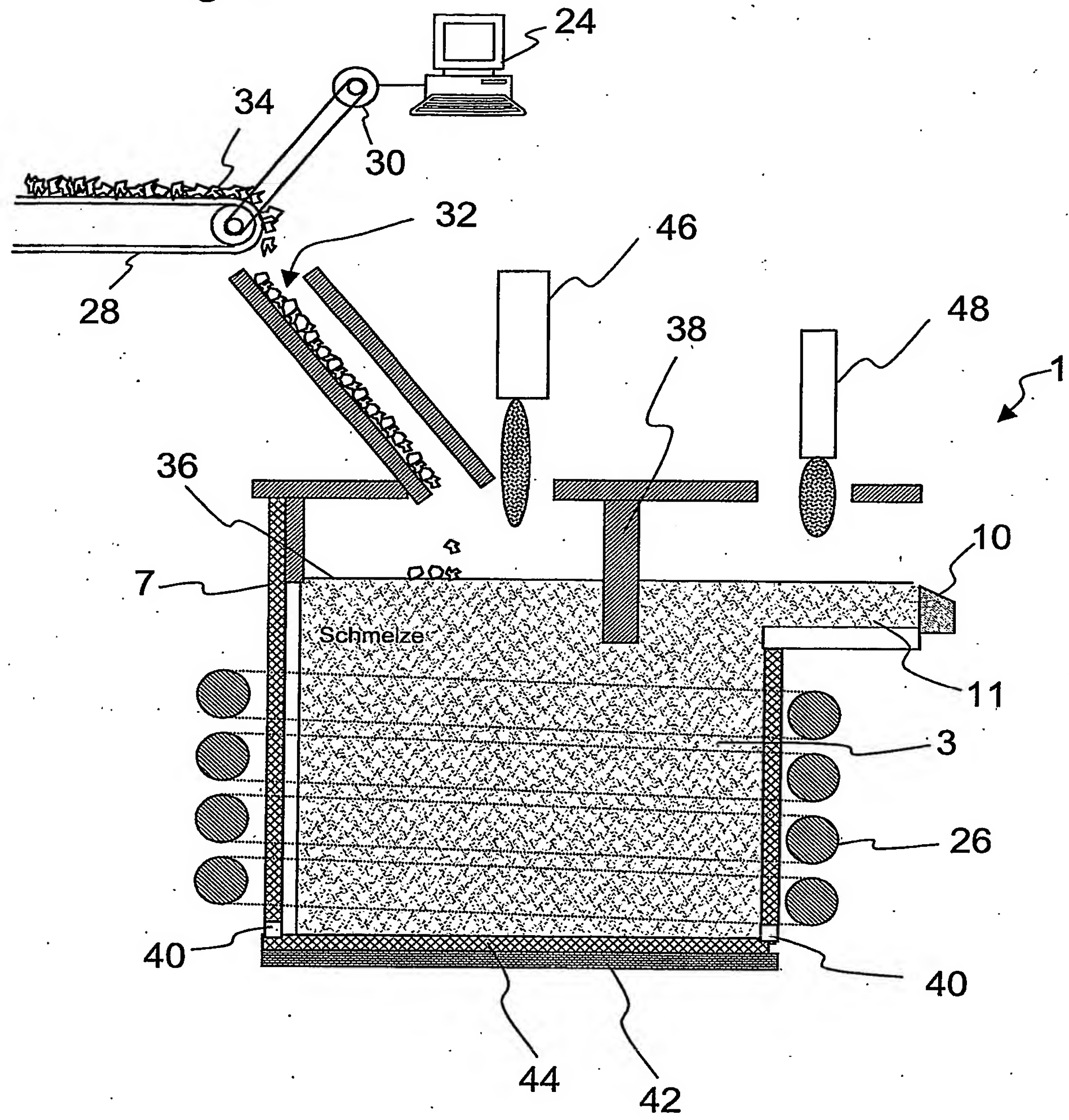


Fig. 3

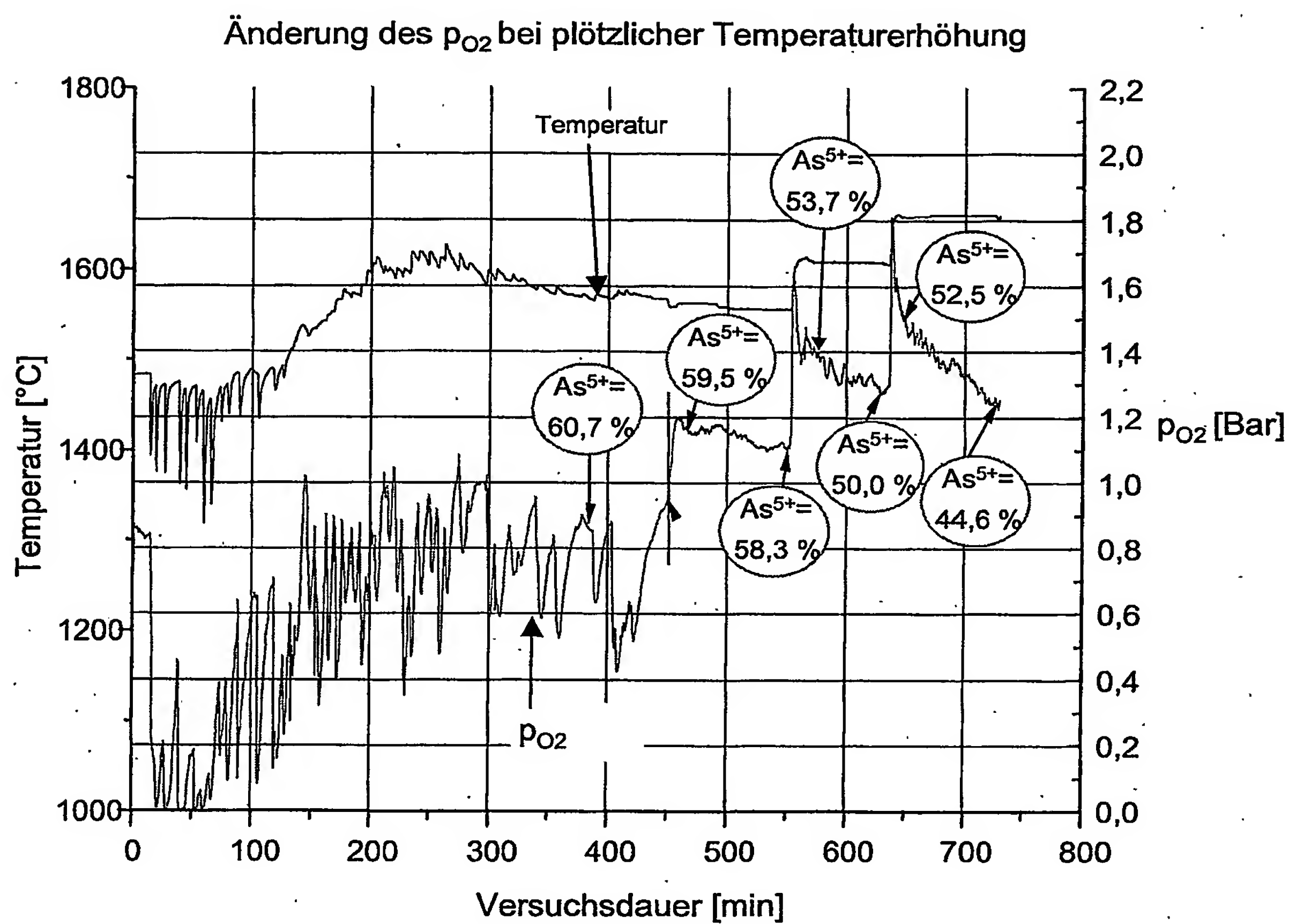


Fig. 4

Wärmestrom in Abhängigkeit von der Temperatur

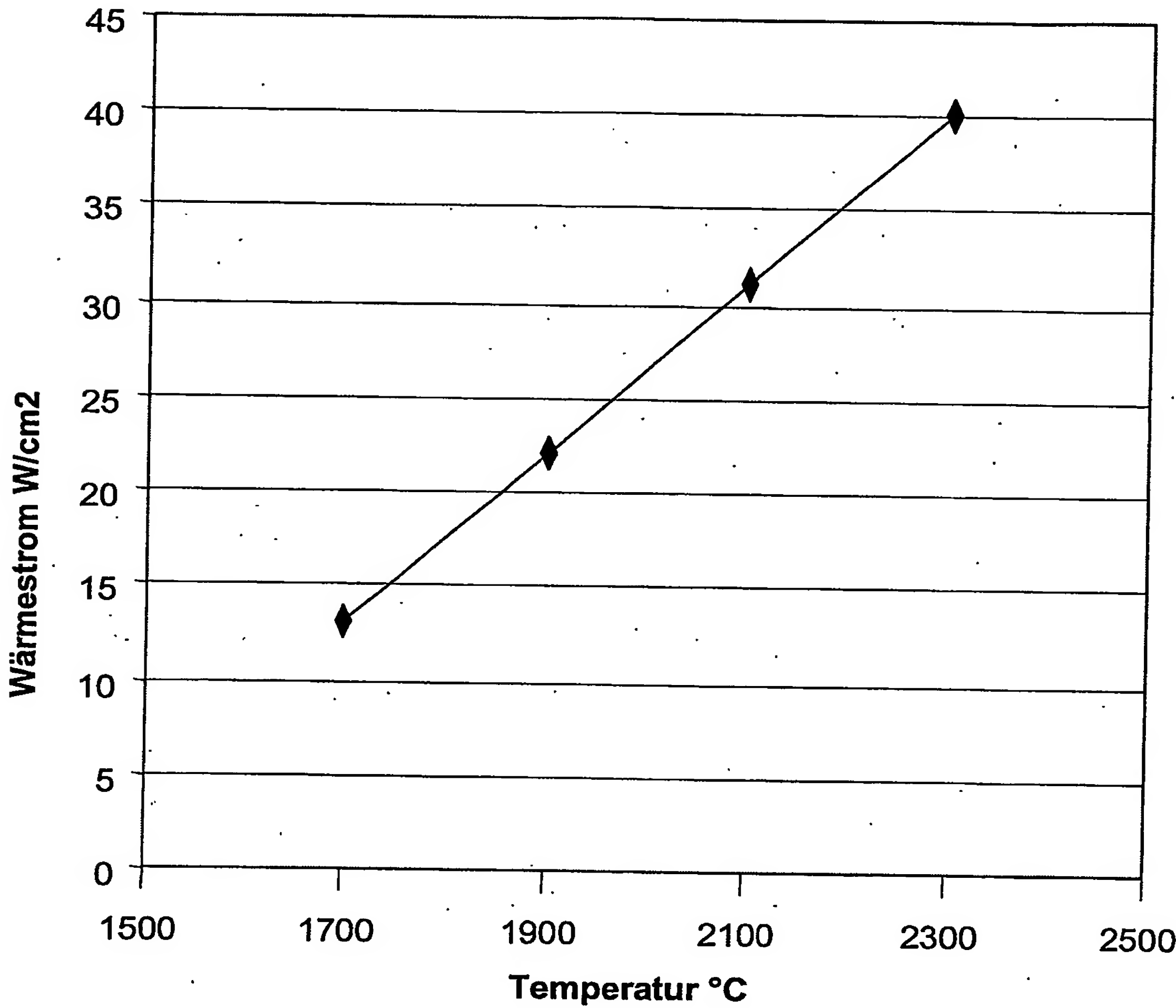


Fig. 5

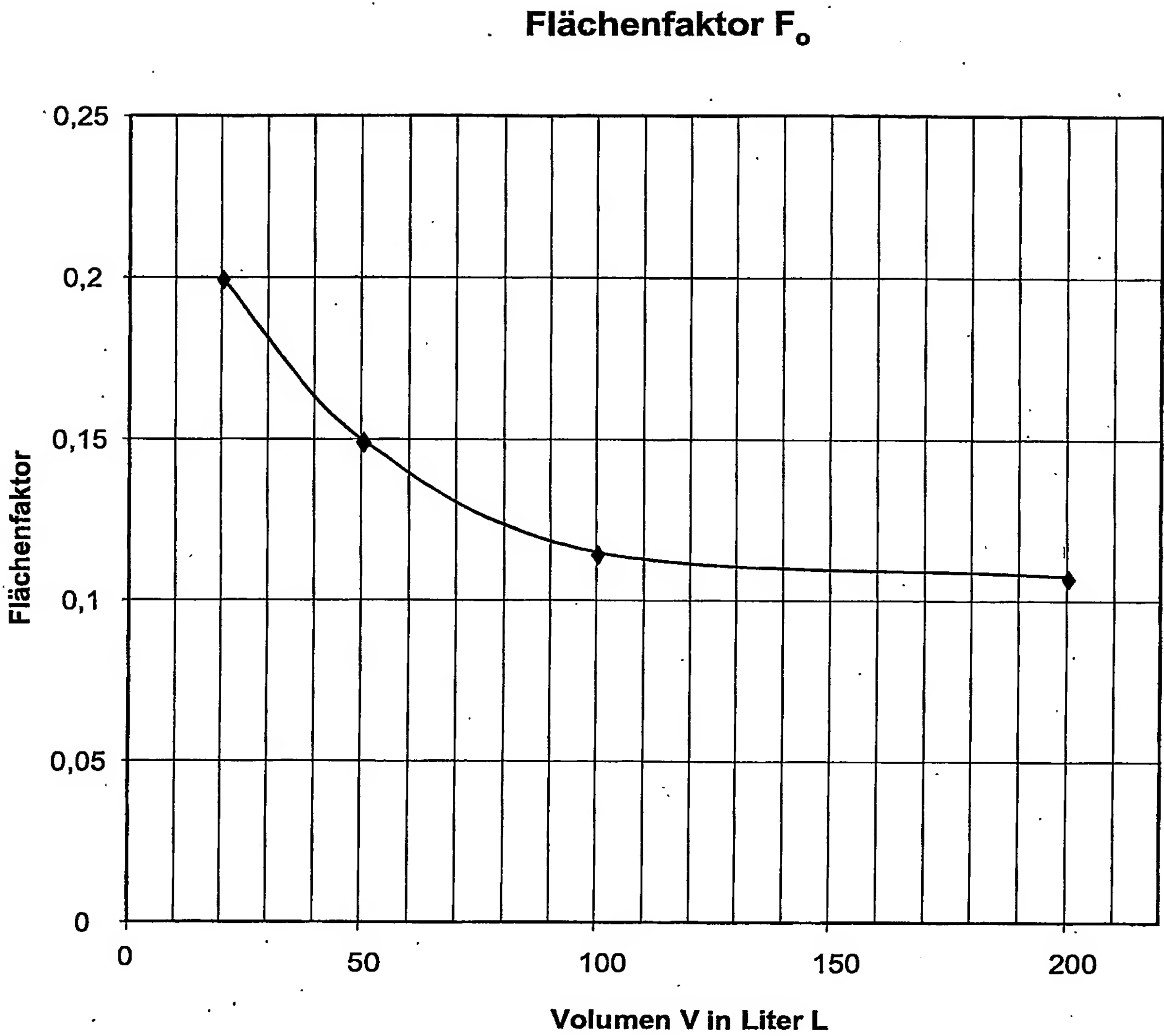


Fig. 6

Änderung des Energieverbrauchs in Abhängigkeit
von der Temperatur

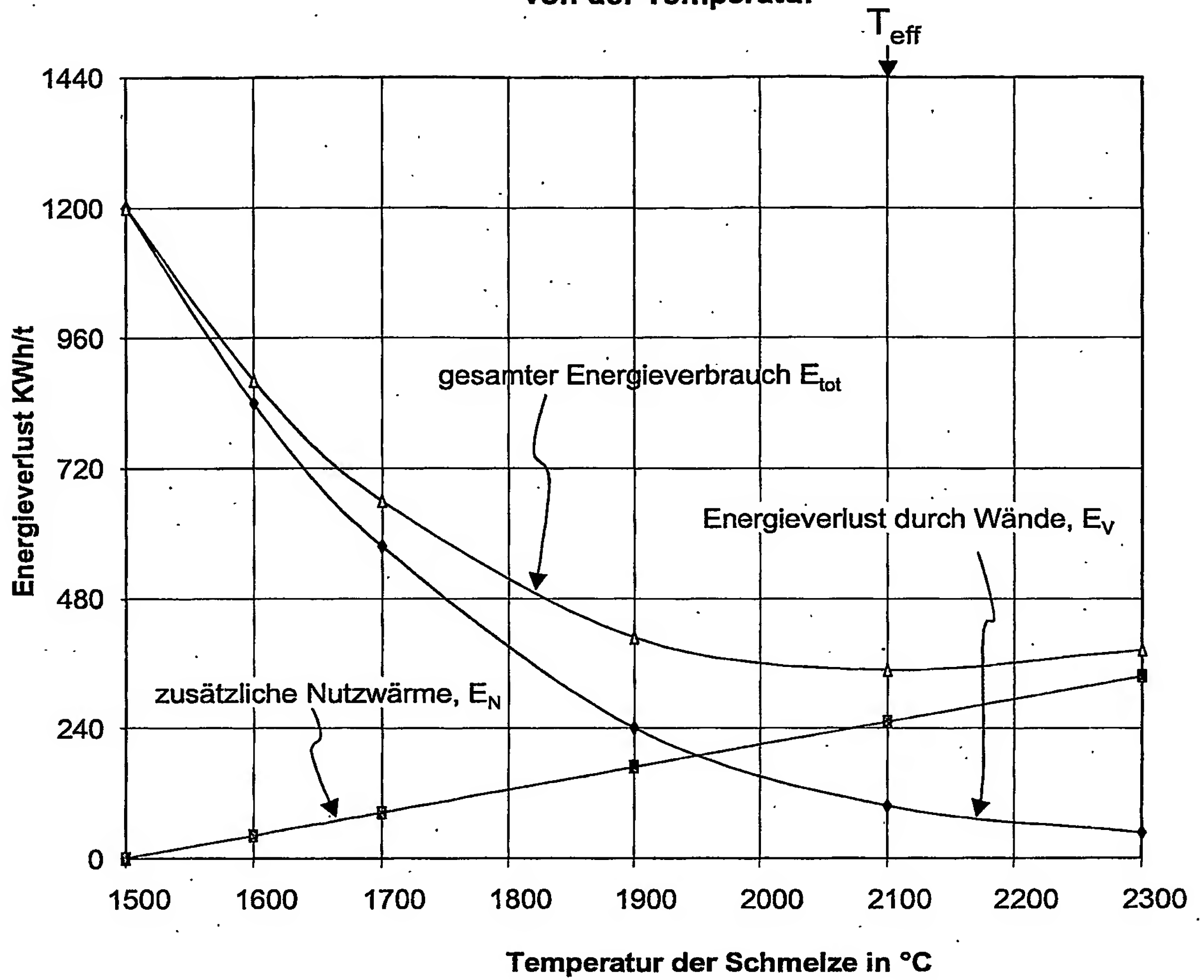


Fig. 7

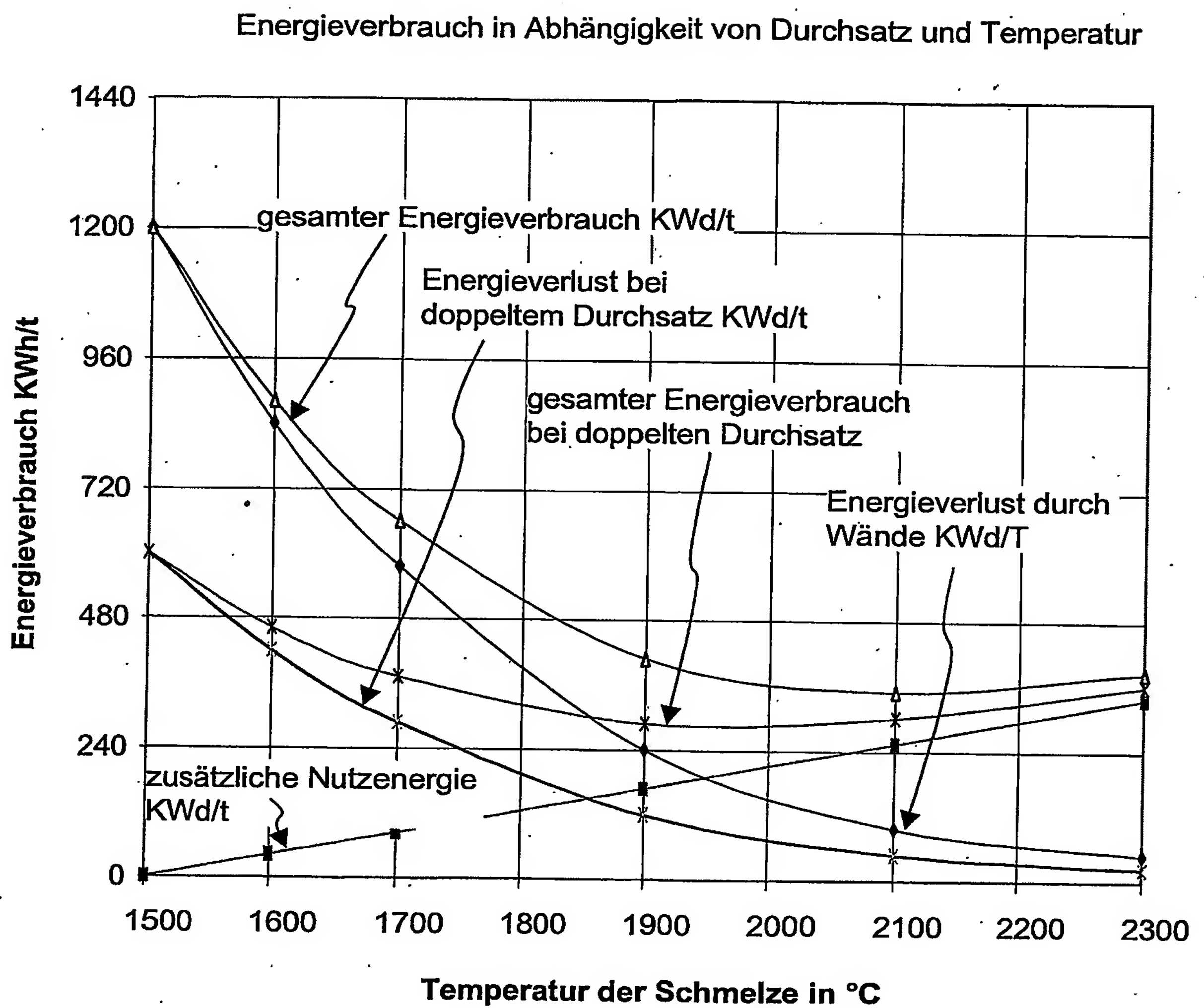
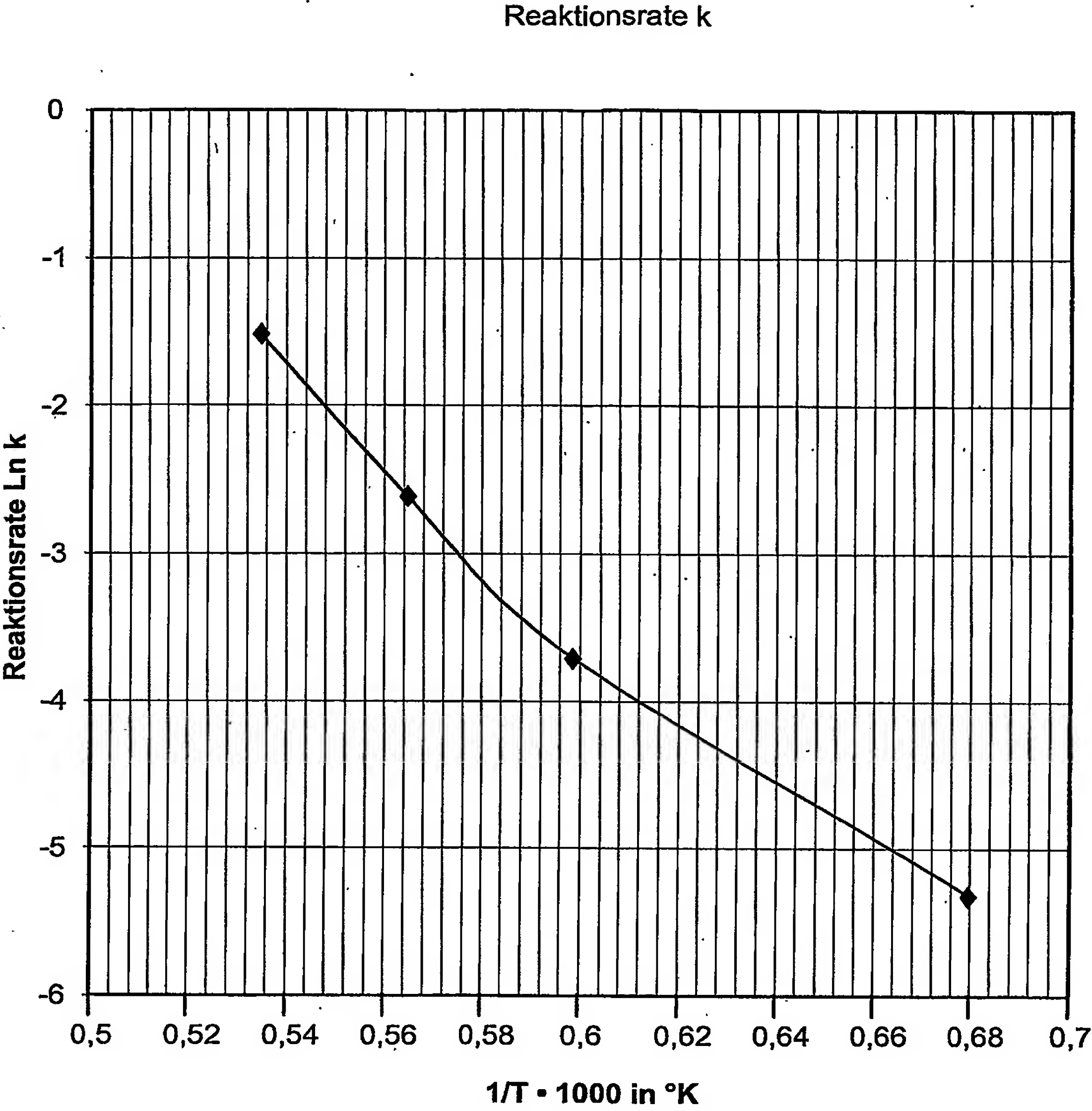


Fig. 8



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03B5/24 C03C1/00 C03B5/02 C03B5/03 C03B5/193

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 101 38 108 A (SCHOTT GLAS) 27 February 2003 (2003-02-27)	1-8, 10-14, 16-20, 22, 24, 25, 27-37, 46, 48
Y	column 7, lines 43-47; figure 4 column 6, lines 57-65 ----- -/--	45

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

27 July 2004

Date of mailing of the International search report

05/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Creux, S

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 12 11 363 B (POCHET & COURVAL VERRERIES) 24 February 1966 (1966-02-24) figure 1 -----	1-6, 8-15, 17-23, 25,26, 28-34, 38-40, 43,44, 46,48
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200328 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class K07, AN 2003-285834 XP002273086 & KR 2002 050 331 A (KOREA HYDRO & NUCLEAR POWER CO LTD) 27 June 2002 (2002-06-27) abstract -----	1-7,27
X	FR 1 306 851 A (GLAVERBEL) 19 October 1962 (1962-10-19) -----	1-7, 34-38, 43-45
Y	Seite 1, rechte Spalte, Linie 35 - Seite 2, linke Spalte, Linie 1claim 1; figure 1 -----	45
X	US 4 246 433 A (SEIFRIED GEORGE B ET AL) 20 January 1981 (1981-01-20) column 5, lines 25-27; figure VII column 5, lines 41-43 -----	34,38-40
X	J NON CRYST SOLIDS; JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS DEC 11 1998 ELSEVIER SCI B.V., AMSTERDAM, NETHERLANDS, vol. 242, no. 2-3, 11 December 1998 (1998-12-11), pages 183-188, XP002287334 table 1 -----	46-49
A	EP 1 078 889 A (SCHOTT GLAS) 28 February 2001 (2001-02-28) claims 1,6,17 -----	1,34, 46-49
A	DE 100 03 948 A (SCHOTT GLAS) 9 August 2001 (2001-08-09) claims 1,5,7 -----	1,34, 46-49

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003416

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10138108	A	27-02-2003	DE 10138108 A1	27-02-2003
DE 1211363	B	24-02-1966	FR 1297789 A	06-07-1962
			AT 246352 B	12-04-1966
			CH 420501 A	15-09-1966
			CH 377056 A	30-04-1964
			GB 953953 A	02-04-1964
			LU 41687 A1	10-07-1962
			NL 133852 C	
			NL 278242 A	
			US 3147328 A	01-09-1964
KR 2002050331	A	27-06-2002	NONE	
FR 1306851	A	19-10-1962	NONE	
US 4246433	A	20-01-1981	NONE	
EP 1078889	A	28-02-2001	DE 19939771 A1	22-02-2001
			CA 2316410 A1	21-02-2001
			EP 1078889 A1	28-02-2001
			JP 2001089158 A	03-04-2001
			US 6698244 B1	02-03-2004
DE 10003948	A	09-08-2001	DE 10003948 A1	09-08-2001
			FR 2804422 A1	03-08-2001
			JP 2001226122 A	21-08-2001
			US 2001039812 A1	15-11-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C03B5/24 C03C1/00 C03B5/02 C03B5/03 C03B5/193

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C03B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 101 38 108 A (SCHOTT GLAS) 27. Februar 2003 (2003-02-27)	1-8, 10-14, 16-20, 22, 24, 25, 27-37, 46, 48
Y	Spalte 7, Zeilen 43-47; Abbildung 4 Spalte 6, Zeilen 57-65 ----- -/--	45

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juli 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/08/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Creux, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 12 11 363 B (POCHET & COURVAL VERRERIES) 24. Februar 1966 (1966-02-24) Abbildung 1 -----	1-6, 8-15, 17-23, 25,26, 28-34, 38-40, 43,44, 46,48
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200328 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class K07, AN 2003-285834 XP002273086 & KR 2002 050 331 A (KOREA HYDRO & NUCLEAR POWER CO LTD) 27. Juni 2002 (2002-06-27) Zusammenfassung -----	1-7,27
X	FR 1 306 851 A (GLAVERBEL) 19. Oktober 1962 (1962-10-19) -----	1-7, 34-38, 43-45
Y	Seite 1, rechte Spalte, Linie 35 - Seite 2, linke Spalte, Linie 1Anspruch 1; Abbildung 1 -----	45
X	US 4 246 433 A (SEIFRIED GEORGE B ET AL) 20. Januar 1981 (1981-01-20) Spalte 5, Zeilen 25-27; Abbildung VII Spalte 5, Zeilen 41-43 -----	34,38-40
X	J NON CRYST SOLIDS; JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS DEC 11 1998 ELSEVIER SCI B.V., AMSTERDAM, NETHERLANDS, Bd. 242, Nr. 2-3, 11. Dezember 1998 (1998-12-11), Seiten 183-188, XP002287334 Tabelle 1 -----	46-49
A	EP 1 078 889 A (SCHOTT GLAS) 28. Februar 2001 (2001-02-28) Ansprüche 1,6,17 -----	1,34, 46-49
A	DE 100 03 948 A (SCHOTT GLAS) 9. August 2001 (2001-08-09) Ansprüche 1,5,7 -----	1,34, 46-49

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003416

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10138108	A	27-02-2003	DE 10138108 A1	27-02-2003
DE 1211363	B	24-02-1966	FR 1297789 A	06-07-1962
			AT 246352 B	12-04-1966
			CH 420501 A	15-09-1966
			CH 377056 A	30-04-1964
			GB 953953 A	02-04-1964
			LU 41687 A1	10-07-1962
			NL 133852 C	
			NL 278242 A	
			US 3147328 A	01-09-1964
KR 2002050331	A	27-06-2002	KEINE	
FR 1306851	A	19-10-1962	KEINE	
US 4246433	A	20-01-1981	KEINE	
EP 1078889	A	28-02-2001	DE 19939771 A1	22-02-2001
			CA 2316410 A1	21-02-2001
			EP 1078889 A1	28-02-2001
			JP 2001089158 A	03-04-2001
			US 6698244 B1	02-03-2004
DE 10003948	A	09-08-2001	DE 10003948 A1	09-08-2001
			FR 2804422 A1	03-08-2001
			JP 2001226122 A	21-08-2001
			US 2001039812 A1	15-11-2001